



# Propriétés redox de manganites à valence modulée de structure bi ou tridimensionnelle

Stephanie Lesturgez

## ► To cite this version:

Stephanie Lesturgez. Propriétés redox de manganites à valence modulée de structure bi ou tridimensionnelle. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0303 . tel-01390447

**HAL Id: tel-01390447**

**<https://theses.hal.science/tel-01390447>**

Submitted on 2 Nov 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Stéphanie LESTURGEZ

Propriétés redox de manganites à valence modulée de  
structure bi ou tridimensionnelle

Sous la direction de Alain DEMOURGUES  
et de Graziella GOGLIO

Soutenue le 8 Décembre 2015

**Membres du jury :**

Dr. MAGLIONE Mario, Directeur de Recherche - ICMCB  
Dr. DENIARD Philippe, Directeur de recherche - IMN  
Dr. MARTIN Christine, Directeur de recherche - CRISMAT  
Dr. HERNANDEZ Julien, Ingénieur de Recherche -SOLVAY  
Dr. DEMOURGUES Alain, Directeur de Recherche - ICMCB  
Pr. GOGLIO Graziella, Professeur des Universités - ICMCB

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



# Remerciements

*Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe 5, chimie des nanomatériaux. A cet égard, je remercie Monsieur Mario Maglione pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de thèse.*

*Je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de thèse et particulièrement Madame Christine Martin et Monsieur Philippe Deniard pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour les discussions constructives.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Julien Hernandez pour avoir participé à ce jury de thèse mais aussi pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet financé par Solvay. Je le remercie également pour le soutien et l'accompagnement scientifique de ces trois années. Nous avons réussi notre challenge et nous sommes désormais collègues, un grand merci à toi Julien.*

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse Graziella Goglio et Alain Demourgues pour m'avoir guidé pendant ces trois ans.*

*Leur encadrement parfaitement complémentaire m'aura fait progresser tous les jours, tant professionnellement qu'humainement, et restera, pour moi, plus qu'un excellent souvenir.*

*Graziella, tu m'as formée au métier de la recherche et à la rigueur tant dans la synthèse des manganites et les propriétés magnétiques que dans la rédaction, pour cela je te suis reconnaissante. Je te remercie également pour m'avoir accordé ta confiance. Alain, tu m'as transmis ta passion pour la chimie du solide, ton foisonnement d'idées nous a permis de réaliser une belle étude exploratoire, merci pour tout le travail que l'on a pu accomplir, les conseils et tous les encouragements qui m'ont permis de m'enrichir de tout point de vue. Je resterai toujours du côté de clair de la force ! Merci à vous deux pour la formation que vous m'avez donnée et à la fois pour votre investissement considérable, je ne vous oublierai pas.*

*J'aimerais remercier l'ensemble du personnel Solvay spécialement la GBU Special Chem (Solvay) qui a participé aux réunions d'avancement de thèse. Leurs idées et leurs conseils ont été très constructifs et ont permis au sujet d'avancer.*

*Je remercie les différentes personnes qui ont contribué à ce travail, pour la diffraction des rayons X, je vous remercie Eric Lebraud et Stan Pechev, pour les mesures magnétiques je vous remercie Olivier Nguyen et Olivier Toulemonde, pour la microscopie je vous remercie*

*Jérôme Majimel et Sonia Gomez, pour la diffraction électronique je vous remercie François Weill, pour la spectroscopie Mössbauer je vous remercie Alain Wattiaux et Mathieu Duttine, pour les ATG, je te remercie Etienne Durand et puis je remercie Nicolas Penin (multitâches et indispensable). Cette thèse n'aurait pas pu être faite sans leur aide et leurs conseils. Une pensée amicale également pour Stéphane Toulain qui fait un travail énorme pour nous, toujours avec bonne humeur et la gentillesse qui le caractérise. Au-delà de leur apport scientifique, toutes ces personnes ont des qualités humaines indéniables dont je me souviendrai, vous m'avez tous marqué, encore merci!*

*Je tiens à remercier également les services communs et tout le personnel de l'ICMCB qui nous permettent de travailler dans des conditions plus que remarquables. Je remercie plus particulièrement Carole, qui a été d'un grand soutien pendant ces trois années et Sandrine pour son accueil, sa bonne humeur et son sourire quotidien. Je n'oublie pas Alain, Edgar, Daniel, Jacques, Laurent, Bernard, Frédérique, Cyril, Fabien pour leur aide dans différents domaines mais aussi juste pour le plaisir de se croiser au détour d'un couloir.*



*Je ne peux pas oublier les différentes personnes du groupe 3-5, les permanents dont Etienne (notre chef de groupe), MHD, Mona, Stéphane, Jérôme, Manu, Lydia, Alain T., Véronique, Thierry, Alain G., Etienne (maître de l'ATG) et tous les non permanents (doctorants, post-doctorants et stagiaires) qui sont passés. Une attention particulière aux co-bureaux du E02 et à Cyril, Laurent, et Jojo avec qui j'ai passé de très bons moments. Merci aux anciens étudiants Nora, Aurélie, Hélène, Quentin, Pito, Cinta, Isa, Sergio, Ming, Madhu et les stagiaires particulièrement Beatrice et Thomas. Merci aux membres du bureau C11, Uli, Guigui et Belto qui ont servi de masseurs/kinésithérapeutes durant la rédaction.*

*Merci aux nouveaux thésards et post docs qui ont fait partis de cette aventure Alexandra, Noé, Sergio, Arnaud, Wey, Bay, Magali, Véronique je leur souhaite le meilleur pour leur carrière...*

*Je remercie les thésards appartenant à d'autres groupes Soso, David, Baptiste, Mathias, Gilou, Lucie, Sébastien, Céline et ceux que j'ai rencontré à l'ADoc, mention spéciale à Filou. Je n'oublie pas mes amis de longue date qui ont subi mon absence durant ces derniers mois de rédaction (Maïlis, Meriem, les bibous, les amis parisiens, les amis rencontrés en dehors de la thèse, comme Sarah avec qui j'ai partagé ces trois années à Bordeaux.*

*J'adresse mes plus chaleureux remerciements à ma famille, je pense notamment à mes grands-parents, mes parents, mon frère, Lilou et J.L, vous avez été des supporters hors pair! Je remercie enfin Thomas pour sa présence, son soutien et sa patience, merci également à sa famille. A tous, encore un grand merci, pour avoir participé à cette aventure et à mon évolution durant ces trois années.*

*Une page se tourne avec une grande émotion et je ne garderai que de bons souvenirs de cette thèse.*

# Glossaire

Ce glossaire des abréviations et termes récurrents est valable pour toute la thèse.

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EDX** : Energy Dispersive X-ray spectrometry – *Analyse Dispersive en Énergie*

**MET** : Microscopie Électronique à Transmission

**MEHR** : Microscopie Électronique à Haute résolution

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**S.Spé** : Surface Spécifique

**SQUID** : Superconducting Quantum Interference Device

**TPR** : Temperature Programme Reduction- *Réduction en Température Programmée*



# Sommaire

## **Chapitre 1 : Etude des oxydes de manganèse exempts de terre rare propriétés redox remarquables**

### **I.1 La cérine composant fondamental de la catalyse trois voies (Three Way Catalysis) et phénomènes redox associés..... 9**

#### **I.2 Pertinence du choix des oxydes binaires à base de manganèse ..... 11**

##### I.2.1 Le manganèse, un élément de transition de choix pour suppléer au cérium..... 11

##### I.2.2 Rappels structuraux sur les oxydes de manganèse ..... 12

###### I.2.2.1 Compositions stabilisant 100% de $Mn^{4+}$ de formule $MnO_2$ ..... 12

###### I.2.2.2 Exemple de la Bixbyite $Mn_2O_3$ ( $Mn^{3+}$ )..... 14

##### I.2.3 Propriétés redox des oxydes de manganèse ..... 14

###### I.2.3.1 Etapes de réduction mises en jeu lors de la réduction de l'oxyde de manganèse 15

###### I.2.3.2 Impact de la structure des oxydes de formule générale $MnO_2$ sur les propriétés redox..... 15

###### I.2.3.3 Impact de la surface spécifique sur les propriétés redox des oxydes de type $\beta$ - $MnO_2$ 18

###### I.2.3.4 Impact de la morphologie sur les propriétés redox de l'oxyde $\alpha$ - $MnO_2$ .... 18

###### I.2.3.5 Impact des conditions expérimentales / Tableau récapitulatif..... 19

##### I.2.4 Conclusion ..... 20

### **I.3 Association du calcium dans les oxydes complexes à base de manganèse, aspects structuraux 21**

##### I.3.1 Choix du cation divalent ..... 21

##### I.3.2 Diagramme de phase Ca-Mn-O ..... 22

#### **I.4 Compositions retenues pour l'étude bibliographique..... 25**

##### I.4.1 Aspects structuraux des différents composés..... 25

###### I.4.1.1 Composés stabilisant seulement du $Mn^{4+}$ ..... 25

###### I.4.1.1.a La perovskite $CaMnO_3$ ..... 25

###### I.4.1.1.b L'oxyde lamellaire $Ca_2Mn_3O_8$ ..... 27

###### I.4.1.2 Le composé $CaMn_2O_4$ stabilisant 100% de $Mn^{3+}$ ..... 28

###### I.4.1.3 Les compositions stabilisant du manganèse à valence mixte ..... 29

###### I.4.1.3.a L'oxyde $CaMn^{3,33+}_3O_6$ ..... 29

###### I.4.1.3.b L'oxyde $CaMn^{3,5+}_4O_8$ ..... 32

##### I.4.2 Propriétés redox des systèmes Ca-Mn-O ..... 34

I.4.2.1	Propriétés redox des oxydes stabilisant 100% de $Mn^{4+}$ .....	34
I.4.2.1.a	La perovskite $CaMnO_3$ .....	34
I.4.2.1.b	Le composé $Ca_2Mn_3O_8$ .....	36
I.4.2.2	Propriétés de réductibilité de l'oxyde $CaMn_2O_4$ .....	37
I.4.2.3	Propriétés de réductibilité des oxydes à valence mixtes: $CaMn_3O_6$ et $CaMn_4O_8$ .....	39
<b>I.5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>42</b>
	<b>Références.....</b>	<b>44</b>

## ***Chapitre 2 : Les systèmes de structure lamellaire : l'oxyde $Ca_2Mn_3O_8$ et ses dérivés substitués***

<b>II.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>II.2</b>	<b>Synthèse : l'autocombustion en voie aqueuse.....</b>	<b>50</b>
II.2.1	Principe de l'autocombustion.....	50
II.2.2	Choix de l'acide citrique.....	50
<b>II.3</b>	<b>L'oxyde <math>Ca_2Mn_3O_8</math>: caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre.....</b>	<b>52</b>
<b>II.4</b>	<b>Les dérivés substitués de formule <math>Ca_{2-x}A_xMn_3O_8</math> (<math>A= Mg^{2+}, Zn^{2+}</math> et <math>Sr^{2+}</math>).....</b>	<b>56</b>
II.4.1	Caractérisations structurales des oxydes de formule $Ca_{2-x}A_xMn_3O_8$ ( $A= Mg^{2+}, Zn^{2+}$ et $Sr^{2+}$ ) par diffraction des rayons X sur poudre.....	58
II.4.2	Comparaison des propriétés magnétiques des oxydes $Ca_2Mn_3O_8$ et $Ca_{1,8}Zn_{0,2}Mn_3O_8$ .....	60
II.4.3	Propriétés redox des oxydes de formule $Ca_2Mn_3O_8$ et $Ca_{2-x}A_xMn_3O_8$ ( $A=Mg^{2+}, Zn^{2+}$ et $Sr^{2+}$ ).....	61
II.4.3.1	Evaluation des propriétés de réductibilité par analyses thermogravimétriques sous $Ar/H_2$ (5%) .....	62
II.4.3.2	Influence des conditions expérimentales sur les températures de réduction .....	68
II.4.3.3	Mesures de réduction en température programmée ( $H_2$ -TPR) des oxydes $Ca_2Mn_3O_8$ et $Ca_{1,8}Mg_{0,2}Mn_3O_8$ .....	69
II.4.3.4	Réoxydation et cyclages des compositions $Ca_2Mn_3O_8$ , $Ca_{2-x}A_xMn_3O_8$ ( $A=Mg^{2+}, Zn^{2+}$ et $Sr^{2+}$ ) .....	71
II.4.3.5	Cyclages des oxydes $Ca_{2-x}A_xMn_3O_8$ ( $A=Mg^{2+}, Zn^{2+}$ et $Sr^{2+}$ ).....	76
II.4.4	Corrélation propriétés-structures pour des oxydes de connectivité différente à 100% de $Mn^{4+}$ .....	81
<b>II.5</b>	<b>Substitution d'un cation trivalent au manganèse.....</b>	<b>83</b>
II.5.1	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X sur poudre.....	84

II.5.2 Propriétés redox des oxydes substitués à l'aluminium.....	89
II.5.2.1 Comparaison des propriétés de réductibilités du composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et des composés substitués à l'aluminium évaluées par ATG .....	89
II.5.2.2 Comparaison des propriétés de réductibilité des oxydes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et de l'oxyde substitué à l'aluminium ( $x=1$ ) évaluées par réduction programmée en température ( $\text{H}_2$ -TPR).....	92
II.5.2.3 Cyclage du composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$ par ATG.....	93
II.5.3 Caractérisations complémentaires des oxydes substitués à l'aluminium.....	95
II.5.3.1 Mesures par spectroscopie infrarouge.....	95
II.5.3.2 Analyse thermogravimétrique sous Ar couplée spectrométrie de masse..	96
II.5.3.3 Diffraction des rayons X <i>in situ</i> sous hélium du composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$ .....	97
II.5.4 Discussions.....	99
<b>II.6 Conclusions.....</b>	<b>101</b>
<b>Références.....</b>	<b>102</b>

### **Chapitre 3 : Les systèmes de structure à tunnel : l'oxyde $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ et ses dérivés substitués**

III.1 Introduction.....	105
III.2 Synthèse : L' autocombustion en voie aqueuse (GNP : Glycine Nitrate Process) et le choix de la Glycine .....	106
III.3 L'oxyde $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ : caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre .....	109
III.4 Les dérivés substitués de formule $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $0,2 < x \leq 0,40$ )	114
III.4.1 Caractérisations structurales de l'oxyde $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ par diffraction électronique sur poudre.....	114
III.4.2 Caractérisations structurales des oxydes de formule $\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $0,2 < x \leq 0,47$ ) par diffraction des rayons X sur poudre.....	115
III.4.3 Comparaison des propriétés magnétiques des oxydes de formule $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ ). .....	127
III.4.4 Modulation de la valence du manganèse par le taux de $\text{Ca}^{2+}$ .....	132
III.4.5 Les dérivés substitués de formule $\text{Ca}_{0,66\pm\delta}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $0,07 < x \leq 0,6$ ).....	134
III.4.6 Caractérisations structurales des oxydes de formule $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $0,07 < x \leq 0,6$ ) par diffraction des rayons X sur poudre.....	136
III.4.7 Caractérisation structurale des oxydes de formule $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) par spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ .....	144
III.5 Propriétés redox des oxydes $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ , $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ et $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ évaluées par ATG.....	148

III.5.1 Evaluation des propriétés de réductibilité par analyse thermogravimétrique sous Ar/H <sub>2</sub> (5%).....	148
III.5.1.1 Propriétés de réductibilité de l'oxyde Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	148
III.5.1.2 Comparaison des propriétés de réductibilité entre Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (x=0,2 et 0,4) et Ca <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,53</sub> Fe <sub>0,47</sub> O <sub>4</sub> évaluées par analyse thermogravimétrique ....	151
III.5.2 Réoxydation et cyclages des oxydes Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (x=0,2 et 0,4) et Ca <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,53</sub> Fe <sub>0,47</sub> O <sub>4</sub> .....	157
III.5.2.1 Cyclage de l'oxyde Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	157
III.5.2.2 Cyclage de l'oxyde Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>1,6</sub> Al <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> .....	160
III.5.2.3 Cyclage de l'oxyde Ca <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,53</sub> Fe <sub>0,47</sub> O <sub>4</sub> .....	162
III.5.2.4 Analyse par microscopie électronique du composé Ca <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,53</sub> Fe <sub>0,47</sub> O <sub>4</sub> cyclé.....	166
<b>III.6 Conclusions.....</b>	<b>171</b>
<b>Références.....</b>	<b>173</b>
<b><i>Conclusion générale et perspectives.....</i></b>	<b><i>177</i></b>
<b><i>Annexes</i></b>	

En 2007, le parc automobile mondial comptait plus d'un milliard de véhicules motorisés (CCFA, 2005<sup>1</sup>). Cette expansion du nombre de véhicules produits a suivi une trajectoire exponentielle ces dix dernières années (OICA<sup>2</sup>). Pour faire face aux problèmes de pollution inhérents à l'utilisation des moteurs à combustion, l'Union Européenne a instauré de nouvelles normes dites « normes euro ». Depuis 1993, ces normes ont évolué à un rythme effréné pour s'adapter à la production croissante de gaz à effet de serre. Elles obligent notamment les constructeurs automobiles à renouveler tous les quatre à cinq ans leurs technologies en matière de pots catalytiques afin de réduire l'impact des résidus de combustion sur l'environnement. Dans les motorisations essence (régime pauvre en oxygène), les pots catalytiques utilisent le système de catalyse trois voies (TWC : Three Way Catalysts). Il présente le double intérêt d'oxyder les composés carbonés ( $\text{CO}_x$ ) et les hydrocarbures imbrûlés ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et de réduire les résidus azotés  $\text{NO}_x$  en azote ( $\text{N}_2$ )<sup>[1]</sup>.

Ainsi, les processus de catalyse hétérogène mis en jeu sont majoritairement des mécanismes d'oxydo-réduction. Afin d'améliorer la performance des pots catalytiques où les métaux nobles de la famille des MGP (Métaux du Groupe du Platine : Pt, Pd, Rh) assurent essentiellement le rôle de catalyseur, des matériaux appelés tampons d'oxygène ont été développés. Outre leur rôle premier de stockeur et déstockeur d'oxygène, ils permettent selon leur mise en forme d'améliorer la dispersion des métaux nobles, de promouvoir l'oxydation du CO et de favoriser la sélectivité catalytique à l'interface des métaux et du support.

Dans cette optique, l'un des matériaux les plus utilisés est la « cérine » de formule ( $\text{CeO}_2$ )<sup>[2]</sup>. Le cérium a la particularité d'exister sous deux états de valence  $\text{Ce}^{3+}$  [ $4f^1$ ] et  $\text{Ce}^{4+}$  [ $4f^0$ ] et présente un potentiel de 4<sup>ème</sup> ionisation ( $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + 1e^-$ ) très élevé (36 eV) ainsi qu'un potentiel d'oxydoréduction  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  en solution important (1,7 eV), ce qui rend les ions  $\text{Ce}^{4+}$  particulièrement réductibles en  $\text{Ce}^{3+}$ . La réduction des ions  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  va s'accompagner de la formation de lacunes d'oxygène. Ces lacunes d'oxygène présentes en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, permet à l'oxyde de cérium de stocker de l'oxygène ou d'en relarguer, ce qui lui confère un caractère de « tampon à oxygène »<sup>[3]</sup>. Pour améliorer les propriétés redox, la capacité de stockage d'oxygène et la stabilité thermique de la cérine, la solution solide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}$  a fait l'objet de nombreuses études<sup>[4-7]</sup>. Il a été montré que la distribution cationique aussi bien que l'ordre cationique jouent un rôle clé sur les propriétés redox<sup>[6]</sup>.

Au cours de ces 30 dernières années, la plupart des oxydes étudiés pour la catalyse trois voies contenaient des ions terres rares, suite au monopole de la république populaire de Chine qui est le premier producteur mondial de ces éléments, il s'agit donc aujourd'hui d'explorer de nouveaux systèmes à base d'éléments de transition notamment.

La recherche de nouvelles compositions d'oxydes divisés présentant une bonne stabilité thermique et susceptibles d'effectuer de nombreux cycles redox à basse température représente un challenge important à l'aube du troisième millénaire. Le cahier des charges impose d'accéder à des degrés d'oxydation modulables dans ces matériaux fonctionnels, de supporter de forte variation du taux d'oxygène, de se présenter sous l'état de solides divisés dans le but d'accroître le nombre de sites actifs de surface et l'accessibilité aux ions  $\text{O}^{2-}$  qui vont diffuser au sein du réseau d'oxyde.

L'ion manganèse  $\text{Mn}^{4+}$  est particulièrement réductible en  $\text{Mn}^{3+}$ . Son potentiel de quatrième ionisation (51 eV) est supérieur à celui du  $\text{Ce}^{4+}$  (36 eV) ou du  $\text{Pr}^{4+}$  (38 eV) et présente un potentiel d'oxydoréduction en solution du couple  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  élevé (1,6 eV) proche de celui du couple

<sup>1</sup> CCFA : Comité des Constructeur Français d'Automobiles, [www.ccfa.fr](http://www.ccfa.fr)

<sup>2</sup> OICA : Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles, <http://www.oica.net/>



$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Dans le cas optimal où 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  sont stabilisés dans la phase oxydée et 100% de  $\text{Mn}^{2+}$  dans la phase réduite, une mole d'oxygène serait libérée par manganèse, ce qui est considérable par rapport aux oxydes réductibles, précédemment cités.

De plus, l'espèce intermédiaire  $\text{Mn}^{3+}$  stabilisée lors de la réduction totale des ions  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^4$ ) est un ion Jahn-Teller dont la distorsion des environnements locaux peut conduire à des sites pentacoordinés<sup>[8]</sup> ou plans carrés<sup>[9]</sup>. Cette distorsion peut favoriser la mobilité de l'oxygène dans ces réseaux d'oxydes<sup>[10]</sup>.

L'objectif de cette thèse sera donc d'explorer différentes compositions d'oxydes à base de manganèse susceptibles de répondre à ce cahier des charges et de comprendre l'influence de la dimensionnalité sur les propriétés redox, puis de corrélérer les compositions chimiques et les paramètres structuraux aux propriétés d'oxydo-réduction.

Dans le premier chapitre, l'état de l'art permettra de justifier le choix des oxydes à base de manganèse. Il sera divisé en trois parties. La première dressera une revue sur le dioxyde de manganèse, ses différentes structures et ses propriétés redox seront détaillées. Une attention particulière sera portée aux différents paramètres susceptibles de moduler les propriétés redox. Une deuxième partie évoquera l'association du calcium au manganèse dans un environnement d'oxygène où différentes compositions issues du diagramme de phase établi par Horowitz *et al.*<sup>[11]</sup> ont attiré notre attention. Les structures des composés les plus riches en manganèse seront détaillées. Enfin une dernière partie traitera des propriétés redox des oxydes de type  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  contenant le maximum d'espèces réductibles, soit avec un ratio Mn/Ca supérieur ou égal à 1. Ainsi nos travaux porteront sur des matériaux issus du diagramme de phase Ca-Mn-O dans la partie riche en manganèse.

Le second chapitre présentera l'élaboration et les caractérisations structurales du composé bidimensionnel  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et ses dérivés substitués selon une stratégie basée sur le concept de la liaison antagoniste. La première partie de ce chapitre sera dédiée à une approche structurale où les composés seront caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. La seconde partie sera destinée à l'évaluation des propriétés redox et de l'aptitude au cyclage des différentes compositions. La dernière partie de ce chapitre traitera d'un composé dérivé de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  où l'aluminium est partiellement substitué au manganèse, ces nouvelles compositions étant abordées d'un point de vue structural mais aussi pour leur nouvelles propriétés redox.

Le troisième chapitre rassemblera les différents travaux effectués sur l'oxyde tridimensionnel  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  et ses dérivés substitués où des ions trivalents sont partiellement substitués au manganèse. La synthèse et les caractérisations structurales par diffraction des rayons X mais aussi par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie Mössbauer du  $\text{Fe}^{57}$  seront détaillées. Par la suite, les propriétés redox de ces oxydes avec des compositions chimiques différentes seront évaluées et comparées entre elles sur la base de l'évolution de la covalence de la liaison Mn-O.

### Références

- [1] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catalysis Today* **1999**, 50, 553–367.
- [2] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews Science and Engineering* **1996**, 38, 439–520.
- [3] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Reviews* **1999**, 50, 285–298.
- [4] B. M. Reddy, G. K. Reddy, I. Ganesh, J. M. F. Ferreira, *Catalysis Letters* **2009**, 130, 227–234.
- [5] I. Atribak, N. Guillén-Hurtado, A. Bueno-López, A. García-García, *Applied Surface Science* **2010**, 256, 7706–7712.
- [6] S. N. Achary, S. K. Sali, N. K. Kulkarni, P. S. R. Krishna, A. B. Shinde, A. K. Tyagi, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 5848–5859.
- [7] H. Y. Chen, H. L. Chang, *Johnson Matthey Technologies Review* **2015**, 59, 64–67.
- [8] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, B. Yelon, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 79, 71–79.
- [9] G. King, P. M. Woodward, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 5785.
- [10] T. Motohashi, Y. Hirano, Y. Masubuchi, K. Oshima, T. Setoyama, S. Kikkawa, **2013**.
- [11] H. . Horowitz, J. . Longo, *Material Research Bulletin* **1978**, 13, 1359–1369.



***Chapitre 1 : Etude des oxydes exempts de terre  
rare propriétés redox remarquables***



## 1.1 La cérine composant fondamental de la catalyse trois voies (Three Way Catalysis) et phénomènes redox associés

Le développement de la catalyse trois voies a été dicté par le besoin de convertir les gaz polluants issus des échappements automobiles. Il s'agit principalement des hydrocarbures imbrulés ( $C_xH_y$ ), du monoxyde de carbone (CO) et des oxydes d'azote ( $NO_x$ )<sup>[1]</sup>. Trois voies signifient que l'on traite simultanément des gaz nocifs  $C_xH_y$ , CO et  $NO_x$  par des réactions d'oxydoréduction, les deux premiers polluants étant oxydés et le troisième réduit.

La réactivité des catalyseurs vis-à-vis du dioxygène, à savoir, leur aptitude à fournir ou absorber de l'oxygène lorsque les conditions sont réductrices ou oxydantes respectivement, est un facteur clé qui se manifeste par des phénomènes d'échange redox (échange d'oxygène) durant le processus catalytique. Trovalleri *et al.*<sup>[1,2]</sup> ont montré l'intérêt potentiel que présentait l'introduction d'un tampon à oxygène (les anglo-saxons parlent d'oxygen buffer) dans la formulation des catalyseurs trois voies afin d'améliorer leur sélectivité, leur réactivité voire leur stabilité thermique.

L'un des matériaux les plus utilisés est à base de cérium et appelé « cérine » de formule  $CeO_2$ . D'un point de vue structural, le dioxyde de cérium cristallise dans une structure cubique de type fluorine ( $CaF_2$ ), de groupe d'espace  $Fm-3m$  de paramètre de maille  $a=5,412(1)$  Å. Les ions  $Ce^{4+}$  forment un arrangement cubique à faces centrées et 100% des sites tétraédriques sont occupés par les anions  $O^{2-}$  (Figure I.1.1.a). On peut également décrire la structure comme un réseau cubique simple d' $O^{2-}$  dans lequel 50% des sites cubiques sont occupés par les cations (Figure I.1.1.b). La coordinence du cérium sera donc de 8 et celle de l'oxygène de 4. Lorsque les ions  $Ce^{4+}$  sont partiellement réduits en  $Ce^{3+}$ , la structure devient alors lacunaire en oxygène<sup>[3]</sup> (Figure I.1.1.c, les lacunes d'oxygène sont en vert).

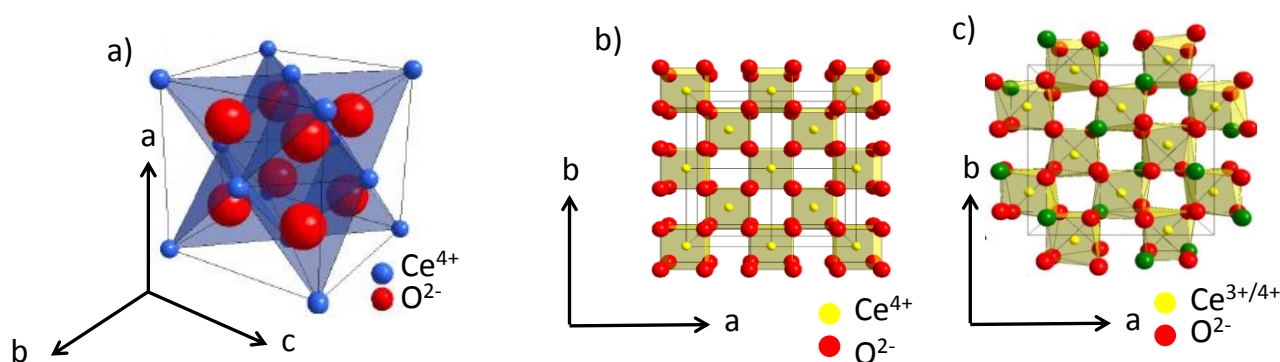
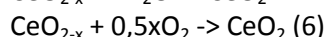
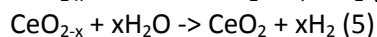
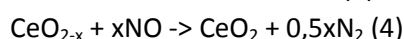
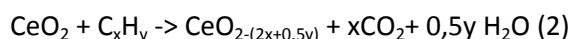


Figure I.1.1 : Représentation structurale de l'oxyde  $CeO_2$ : a) Empilement cubique à faces centrées de  $Ce^{4+}$  (bleu) avec 100% des sites Td occupés par les oxygènes (rouge), b) autre représentation de la structure fluorine et c) représentation structurale de la fluorine lacunaire (lacunes d'oxygène en vert).

Cet oxyde est considéré comme un tampon d'oxygène et a la capacité de se réduire et de se réoxyder en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène<sup>[1]</sup>. Les premières études sur l'oxyde de cérium visant comme application la catalyse trois voies ont débuté dans les années 80<sup>[4]</sup>.

Ce composé possède une grande mobilité des ions  $O^{2-}$  (conductivité ionique élevée) en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. De façon concomitante, le cérium va adopter deux degrés d'oxydation :  $Ce^{4+}$  ( $[Xe] 4f^0$ ) et  $Ce^{3+}$  ( $[Xe] 4f^1$ ).

Dans les étapes redox de la catalyse trois voies, l'oxyde de cérium pourra alors fournir de l'oxygène lorsque le régime est pauvre en oxygène selon les équations suivantes (1 à 3) afin de transformer les gaz polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. En opposition, dans des conditions oxydantes lorsque le régime est riche en oxygène, la cérine peut alors capter les oxygènes (équations 4 à 6) afin de réduire principalement les NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> et se régénérer en CeO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.



La cérine étant le composé de référence pour l'application visée, ses propriétés redox, mesurées en réduction programmée en température (Temperature Programmed Reduction, TPR) issues de la littérature pourront servir de base de comparaison pour les matériaux qui seront présentés dans le cadre de cette thèse. Les profils de H<sub>2</sub>-TPR mesurent la consommation de H<sub>2</sub> en fonction de la température. La connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant l'expérience de TPR ainsi que la température Tmax correspondante au maxima de réduction du composé constituent l'empreinte du matériau solide<sup>[5]</sup>. Cette caractérisation permet ainsi de prédire les propriétés redox de la composition étudiée<sup>[6]</sup>.

Les profils H<sub>2</sub>-TPR (Ar/H<sub>2</sub> (15%) , rampe de 10°C/min)<sup>[4]</sup> présentés à la Figure I.1.2 illustrent la réduction de trois composés de formule chimique CeO<sub>2</sub> ayant des surfaces spécifiques différentes (A) S.Spé=1m<sup>2</sup>/g et (B) S.Spé=10 m<sup>2</sup>/g , le dernier profil noté (C) est issu du composé (B) cyclé (une réduction et une réoxydation à 200°C (les auteurs ne mentionnent pas l'atmosphère pour la réoxydation). D'après ces auteurs, seuls 25% des ions Ce<sup>4+</sup> sont réduits en Ce<sup>3+</sup> lorsque l'oxyde est non supporté ou sans la présence d'un métal noble. Cette réduction est associée à deux étapes vers 500°C et 750°C. La première étape est attribuée à la réduction des ions Ce<sup>4+</sup> de surface et la seconde aux ions Ce<sup>4+</sup> de cœur. Dans le cas où l'oxyde est supporté et un métal noble est présent la réduction du Ce<sup>4+</sup> est totale avec l'échange de 0,5 oxygène par cérium (2CeO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O), la structure du composé réduit est hexagonale de groupe d'espace P-3m1<sup>[7]</sup>.

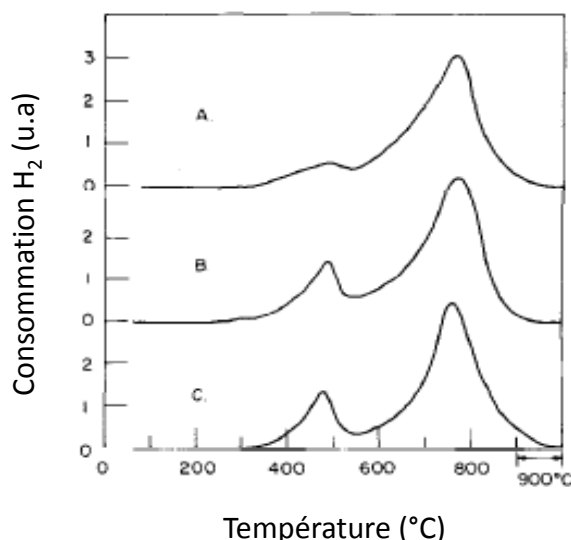


Figure 1.1.2 : Profils  $H_2$ -TPR des matériaux de formule générale  $CeO_2$  avec (A) S.Spé de  $1m^2/g$ , (B) S.Spé de  $10m^2/g$  et (C) composé (B) cyclé à  $200^\circ C$  <sup>[4]</sup>.

De nombreux paramètres peuvent modifier ces températures de réduction, tels que la surface spécifique, la composition chimique, la morphologie ou encore les conditions opératoires des mesures TPR (nature du flux de gaz, débit, rampe de température). Tous ces paramètres seront discutés dans les prochains paragraphes traitant sur les oxydes à base de manganèse. L'oxyde de cérium reste le matériau le plus étudié pour la catalyse trois voies <sup>[2,8-10]</sup>. Le gouvernement américain a fixé en 2017 la date butoir pour réduire les gaz à effet de serre issus des carburants des véhicules. Pour ce faire l'industriel Johnson Matthey <sup>[11]</sup> vient de développer de nouveaux composés à base de cérium et zirconium supportés sur l'alumine afin d'obtenir un matériau efficace à des températures inférieures à celles actuellement mises en œuvre pour la catalyse trois voies. Au-delà d'une faible quantité de stockage et déstockage de l'oxygène pour l'oxyde de cérium pur  $CeO_2$  (au maximum 0,5 O/Ce sont échangés durant les réactions de réduction-oxydation), la production mondiale de terres rares est assurée à 97 % par la république populaire de Chine qui décide alors de la fluctuation des prix.

C'est pourquoi, depuis ces dernières années les chercheurs sont amenés à développer de nouveaux matériaux exempts de terre rare présentant des propriétés redox proches de celle de la cérine.

## 1.2 Pertinence du choix des oxydes binaires à base de manganèse

### 1.2.1 Le manganèse, un élément de transition de choix pour suppléer au cérium

Les oxydes de manganèse sont particulièrement attractifs en raison de leur large abondance sur terre, mais aussi par leur faible coût et impact sur l'environnement <sup>[12],[13]</sup>. Dans les oxydes à base de manganèse, en fonction des conditions de température et de pression partielle d'oxygène variables, le manganèse adopte plusieurs états d'oxydation,  $Mn^{4+}$  ( $[Ar] 3d^3$ ),  $Mn^{3+}$  ( $[Ar] 3d^4$ ) et  $Mn^{2+}$  ( $[Ar] 3d^5$ ) qui peuvent être stabilisés dans différents environnements. On observe la stabilisation des ions  $Mn^{4+}$  en site octaédrique [6] <sup>[14]</sup>, des ions  $Mn^{3+}$  en site octaédrique distordu (4+2) <sup>[15]</sup> mais aussi en site pyramide à base carrée [5] <sup>[14]</sup> et en site plan carré [4] <sup>[16]</sup>, enfin les ions  $Mn^{2+}$  sont stabilisés en site octaédrique [6] <sup>[17]</sup> et tétraédrique [4] <sup>[18]</sup>.



La déformation observée pour l'environnement octaédrique par l'élongation ou compression des octaèdres est due à l'effet Jahn Teller <sup>[19]</sup> qui peut être défini par le théorème suivant « pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable » <sup>[20]</sup>. Ainsi, en raison des effets de stabilisation par le champ cristallin en compétition avec l'énergie d'échange intra-atomique (règle de Hund), les orbitales d du  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) en site octaédrique subissent une levée de dégénérescence due à une occupation inégale des orbitales eg. La déformation structurale tend à abaisser la symétrie locale de chaque atome afin de minimiser l'énergie du système. On observe alors une distorsion des octaèdres vers des sites de coordinence (4+2) déformés qui se fait par l'intermédiaire d'une variation anisotrope des différentes liaisons <sup>[21]</sup> représentée par deux modes de vibration Q2 et Q3. La distorsion des environnements locaux peut conduire à des sites pentacoordinés ou plans carrés (coordinence [5] <sup>[14]</sup> ou [4] <sup>[16]</sup> respectivement) propre à l'effet Jahn-Teller. L'environnement du  $Mn^{3+}$  très perturbé et adéquat aux perturbations peut être le siège de réactions d'échanges d'oxygène privilégiées. Cette distorsion des polyèdres peut être statique ou dynamique et va influencer sur la mobilité des ions  $O^{2-}$  au sein du réseau qui sera assistée par le transfert électronique entre les ions  $Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$  <sup>[22]</sup>.

L'ion manganèse  $Mn^{4+}$  est particulièrement réductible en  $Mn^{3+}$  (le potentiel de quatrième ionisation de Mn est élevé: 51 eV) et présente un potentiel d'oxydoréduction en solution du couple  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  élevé (1,6 V) proche de celui du couple  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  (1,7 V). Dans le cas optimal où l'on parviendrait à stabiliser 100% de  $Mn^{4+}$  dans la phase oxydée et 100% de  $Mn^{2+}$  dans la phase réduite, une mole d'oxygène serait libérée par manganèse, ce qui est considérable par rapport aux autres oxydes réductibles, notamment la cérine. Les grandes diversités structurales et les différentes compositions chimiques de ces oxydes à base de manganèse où des alcalins ou alcalino-terreux peuvent être stabilisés dans la matrice  $MnO_2$  par exemple, offre des perspectives en terme de propriétés redox et de stockage de l'oxygène <sup>[23],[24]</sup>.

## I.2.2 Rappels structuraux sur les oxydes de manganèse

### I.2.2.1 Compositions stabilisant 100% de $Mn^{4+}$ de formule $MnO_2$

Les oxydes simples de manganèse IV adoptent des structures variées  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\lambda$ - $MnO_2$  qui peuvent présenter des réseaux à tunnels, spinelles ou lamellaires <sup>[25-32]</sup>. Les variétés  $\alpha$ -,  $\beta$  et  $\gamma$ - $MnO_2$  sont formées sur la base de chaînes rutile (Figure I.2.1). Rappelons, qu'une chaîne rutile est formée d'octaèdres  $MnO_6$  joints par les arêtes. Ces structures possèdent toutes un paramètre de 2,8-2,9 Å qui représente la distance Mn-Mn le long des chaînes rutile. Les arrangements variés (arêtes communes, sommets communs ou les deux) de ces chaînes rutile induisent la formation de structures différentes à partir d'une composition chimique unique  $MnO_2$ . Les charpentes  $MnO_2$  présentent des tunnels vacants susceptibles d'accueillir des atomes. Les structures peuvent être mentionnées en se référant au nombre de ruban rutile formant le ou les tunnels ( $n \times n'$ ). La plus simple des structures et la plus stable thermodynamiquement est la variété  $\beta$ - $MnO_2$  où les tunnels 1x1 (chaque côté du tunnel est formé par un ruban de type rutile) peuvent accueillir des cations de petite taille par exemple le  $Li^+$ . Dans l'ordre croissant des tailles des tunnels vient ensuite la variété  $\gamma$ - $MnO_2$  formée à partir de tunnel 1x2 où ces tunnels peuvent encore accueillir de petits cations ( $Li^+$  par exemple). Par la suite, la variété  $\alpha$ - $MnO_2$  <sup>[25]</sup> où l'on retrouve des tunnels 2x2 permet d'accueillir de plus gros cations tels que  $Ba^{2+}$  (Hollandite),  $Pb^{2+}$  (Coronadite),  $K^+$  (le Cryptomellane) ou  $Na^+$  (Priderite). Lorsque la taille des tunnels augmente, la présence de cations divalents et parfois de

groupements hydroxyles (OH) est nécessaire à la stabilisation de ces structures qui sont de formules générale  $A_{2-x}M_8X_{16}$  avec  $A = (Ba^{2+}, Pb^{2+}, Rb^+, Na^+, \dots)$ , où M est un cation de taille moyenne se trouvant en coordinence octaédrique et X est l'oxygène ou un groupement  $OH^-$ . Nous nous intéresserons seulement à  $M=Mn$ . La quantité d'eau contenue dans ces tunnels est corrélée à la taille de ces derniers ainsi qu'à la nature du cation interstitiel <sup>[30]</sup>. La variété  $\lambda$ - $MnO_2$  <sup>[33]</sup> cristallise dans une structure de type spinelle cubique où les tétraèdres partagent les sommets formant ainsi un réseau 3D. Ce composé est obtenu par desintercalation des ions  $Li^+$  dans la structure  $LiMn_2O_4$  <sup>[34],[35]</sup>. Enfin la variété  $\delta$ - $MnO_2$  est construite par l'empilement de feuillets  $MnO_2$ , l'espace interfeuillelet étant occupé par des ions tels que  $Na^+$ ,  $K^+$  ou des molécules d'eau <sup>[31]</sup> (la distance interfeuillelet est d'environ 7 Å mais elle dépend de la nature des ions présents).

Enfin, la structure cristalline de ces compositions de formule générale  $MnO_2$  influence leurs propriétés (par exemple la capacité spécifique pour les supercondensateurs) comme cela a été rapporté par Devaraj *et al.* <sup>[29]</sup>. Ainsi, la richesse structurale des oxydes de manganèse IV associée à la variété chimique induite par l'insertion de cations monovalents ou divalents permet d'accéder à un large panel de propriétés <sup>[31],[36],[13],[37]</sup>.

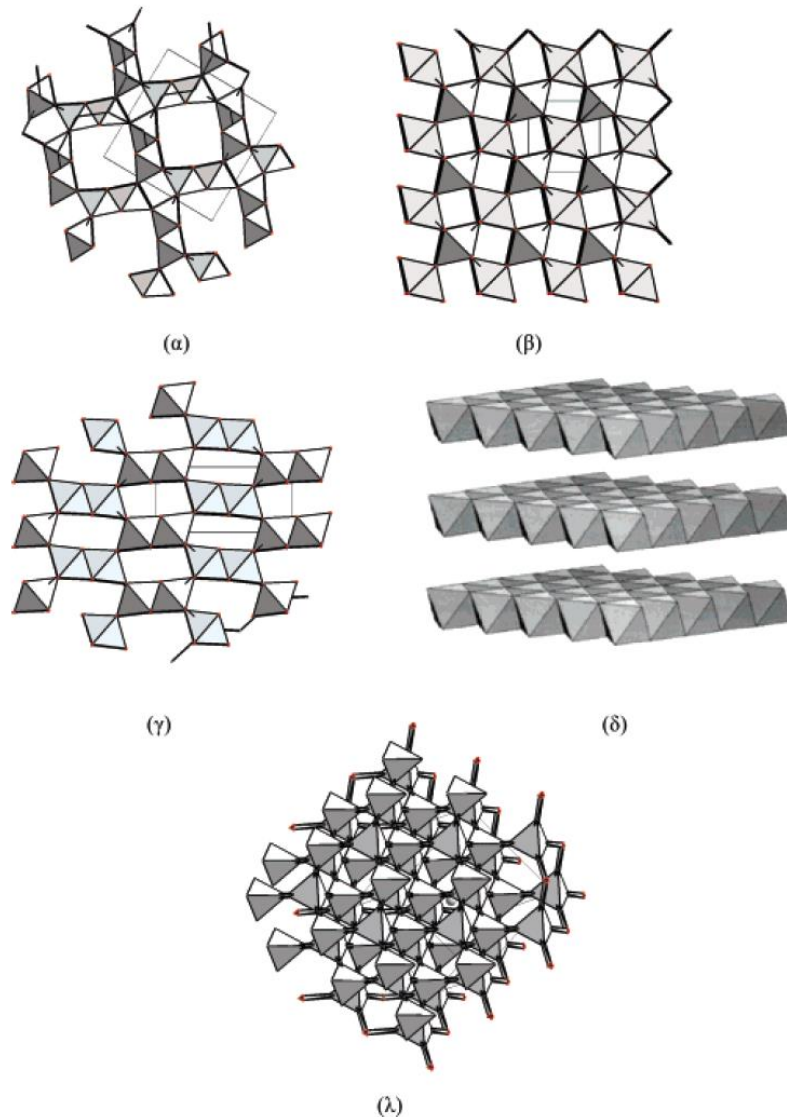


Figure 1.2.1 : Représentation structurale des différentes formes allotropiques  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\lambda$ - $MnO_2$  (les octaèdres  $MnO_6$  sont en gris) <sup>[29]</sup>.

### I.2.2.2 Exemple de la Bixbyite $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ( $\text{Mn}^{3+}$ )

Cette composition existe sous deux polymorphes. La forme la plus stable est de formule  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  et cristallise dans une maille cubique, de groupe d'espace  $Ia\bar{3}$ - (Figure I.2.2.a) où chaque octaèdre  $\text{MnO}_6$  partage ses six arrêtes ses quatre voisins les plus proches à 1,96 Å et deux autres plus éloignés dont les premiers sont à 2,06 Å et les seconds sont à 2,25 Å <sup>[38],[39]</sup>. Au niveau des sites des ions  $\text{Mn}^{3+}$ , 25 % d'entre eux se trouvent au sein d'un octaèdre régulier (octaèdres en bleu, Figure I.2.2.a) alors que 75% occupent un prisme trigonal distordu (prismes en jaune, Figure I.2.2.a). La seconde forme métastable est de formule  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (Figure I.2.2.b), ce composé cristallisant dans une structure de type spinelle quadratique <sup>[40],[41],[32]</sup>. La forme  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  n'existe pas à l'état naturel et peut être obtenue par la réoxydation de l'Hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  par exemple <sup>[18]</sup>. Fritsch *et al.* <sup>[18]</sup> se basant sur les résultats de Collongues <sup>[42]</sup> proposent une distribution cationique pour l'oxyde  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  similaire à celle de l'oxyde  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , soit  $\text{Mn}_1^{3+}[\text{Mn}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]\text{O}_4$ . La phase métastable  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  subit une transition vers la variété  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  à 500°C sous air <sup>[18]</sup>. Notons que la température de transition est controversée puisque Kim *et al.* <sup>[43]</sup> annoncent qu'elle a lieu entre 600°C et 800°C sous air.

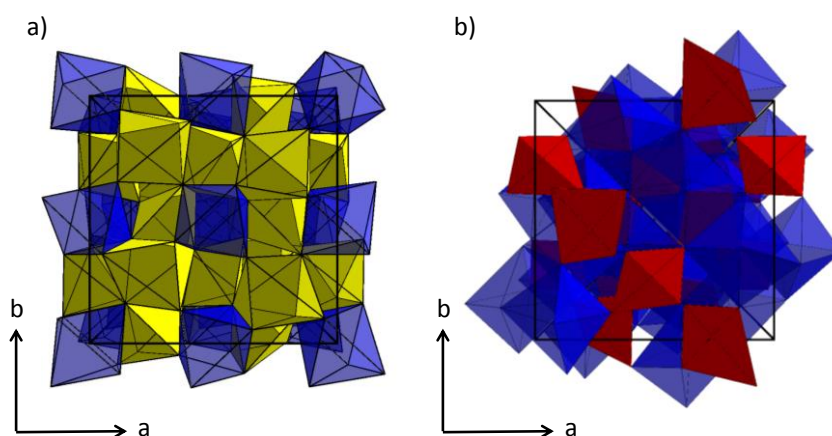


Figure I.2.2 : Représentation structurale de l'oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a)  $\alpha$ - (G.E :  $Ia\bar{3}$ - <sup>[39]</sup> et  $a=9,4146(1)$  Å, les prismes  $\text{MnO}_6$  sont en jaune et les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont en bleu) et b)  $\gamma$ - (G.E :  $I41/amd$ ,  $a=5,752$  Å et  $c=9,426$  Å <sup>[40]</sup>, les tétraèdres  $\text{MnO}_4$  sont en rouges et les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont en bleu).

### I.2.3 Propriétés redox des oxydes de manganèse

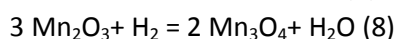
En 1996, Chang *et al.* <sup>[24]</sup> proposent d'utiliser les oxydes de manganèse dans le dispositif de la catalyse trois voies. En effet, des tests catalytiques pour la conversion du méthane et la réduction des  $\text{NO}_x$  ont été réalisés sur des oxydes  $\text{MnO}_x$  (la variété allotropique n'est pas mentionnée) supportés sur la perovskite  $\text{LaAlO}_3$ . Leur capacité de stockage de l'oxygène est plus importante que pour l'oxyde de cérium <sup>[24]</sup>. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études visant à identifier des oxydes de manganèse susceptibles de remplacer l'oxyde de cérium sur la base de leurs propriétés redox ou catalytiques sont ainsi menées. Suib *et al.* ont démontré l'intérêt des oxydes de manganèse pour la catalyse des COV par exemple (Composés Organiques Volatils) <sup>[23,44,45]</sup>.

Dans un premier temps, nous allons montrer les étapes de réduction mises en jeu pour l'oxyde  $\text{MnO}_2$ . Les températures de réduction recensées dans la littérature pour l'oxyde  $\text{MnO}_2$

varient d'une publication à une autre. C'est pourquoi, nous allons nous attacher à décrire les paramètres influençant ces propriétés redox. Outre l'impact de la structure sur les propriétés redox, nous nous intéresserons aussi à l'influence de la microstructure et aux conditions expérimentales mises en œuvre. Ainsi, ces différents paramètres dont dépendent les propriétés redox et les températures de réduction ou de réoxydation seront discutés.

### 1.2.3.1 Etapes de réduction mises en jeu lors de la réduction de l'oxyde de manganèse

La Figure 1.2.3 illustre les profils des Analyses Thermogravimétriques (ATG) obtenus par Laberty et al.<sup>[46]</sup> (rampe de 2°C/min sous Ar/H<sub>2</sub> (10%), 20mL.min<sup>-1</sup> réalisées sur 10mg de produit) lors la réduction de l'oxyde de manganèse MnO<sub>2</sub>-Merck (structure rutile β-MnO<sub>2</sub>). Trois étapes de réductions successives de 240°C à 350°C sont observées. L'analyse par diffraction des rayons X des composés formés après chaque étape révèle la formation de l'oxyde Mn<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>3</sub> à l'issue de la première étape (Eq.7), puis de l'oxyde Mn<sub>3</sub><sup>2,66+</sup>O<sub>4</sub> à fin de la seconde étape (Eq.8) et enfin la dernière étape permet de stabiliser l'oxyde Mn<sup>2+</sup>O (Eq.9).



Ces températures de réduction relativement basses semblent très prometteuses en comparaison à l'oxyde de cérium qui se réduit à plus haute température (500-750°C)<sup>[4]</sup>.

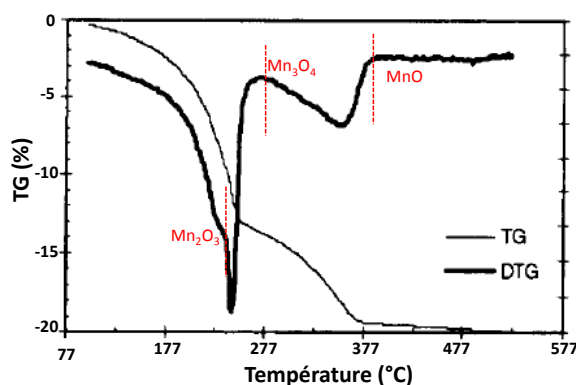


Figure 1.2.3 : ATG sous atmosphère réductrice (la dérivée première est en gras) de l'oxyde β-MnO<sub>2</sub>(Merck).

### 1.2.3.2 Impact de la structure des oxydes de formule générale MnO<sub>2</sub> sur les propriétés redox

Les profils H<sub>2</sub>-TPR des variétés allotropiques α-, β-, δ-, γ-MnO<sub>2</sub> obtenues par voie hydrothermale<sup>[47]</sup> de morphologie en nano-aiguilles sont représentés à la Figure 1.2.4. Les données issues de ces H<sub>2</sub>-TPR sont présentées dans le

Tableau. Quelle que soit la structure des composés, ceux-ci sont réduits en Mn<sup>2+</sup>O (oxyde de couleur verte) et deux étapes principales de réduction sont observées. Seules les températures de

réduction varient. Les auteurs attribuent la première étape à la réduction de l'oxyde  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et la seconde étape à la réduction de l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en  $\text{MnO}$  <sup>[48]</sup>. Les trois étapes de réduction observées par Laberty *et al.* <sup>[46]</sup> sont dans ce cas atténuées (des épaulements semblent apparaître sur les profils) voire non visibles. Ceci est probablement dû à une rampe de température trop élevée (rampe de 10°C/min, Ar/H<sub>2</sub> (5%), 30mL.min<sup>-1</sup>, réalisées sur 25mg de produit). Les températures de réduction diminuent lorsque la structure évolue dans le sens suivant  $\beta$ - >  $\gamma$ - >  $\alpha$ - >  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ .

Les variétés  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  sont construites sur la base d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  qui sont connectés de manière différente formant ainsi des tunnels de tailles variables (paragraphe I.2.2.1). Le composé ayant les distances Mn-O les plus grandes (c'est à dire : avec les liaisons les plus ioniques),  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  se réduit à plus basse température et serait donc associé à une meilleure labilité de l'oxygène <sup>[49]</sup>. Dans le cas du composé  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , deux oxygènes sont inéquivalents avec des distances Mn-O(1) de 1,86 à 1,91 Å et Mn-O(2) de 1,89 à 1,92 Å <sup>[28]</sup>. Le composé  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , de structure rutile a tous ses octaèdres équivalents avec des distances moyennes Mn-O de 1,88 Å <sup>[28]</sup> (les distances sont plus courtes, donc l'oxygène est moins labile). Ainsi, rappelons que la variété allotropique  $\gamma$ -  $\text{MnO}_2$  est formée sur la base de l'oxyde  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  en remplaçant les simples chaînes rutile par des doubles chaînes, ce qui peut expliquer la réactivité comparable à celle de  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . Il faut cependant, noter que la stabilisation de ces différentes variétés allotropiques nécessite la présence d'un ion dans les tunnels ou dans l'espace interfeuille. Selon la nature de cet ion les propriétés redox peuvent varier.

Au-delà des distances Mn-O, les auteurs concluent que la forte réactivité des deux composés  $\alpha$ - et  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  pourrait être expliquée par les larges tunnels présents au sein de la structure  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  qui sont de 4,6 Å et du large espace inter feuille qui est de 7 Å pour l'oxyde  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ , bien que les feuillets  $\text{MnO}_2$  présents au sein de cette structure soient très denses <sup>[29]</sup>. Des auteurs ont repris ces travaux entre les années 2014 et 2015 aboutissant aux mêmes conclusions <sup>[50],[49]</sup>.

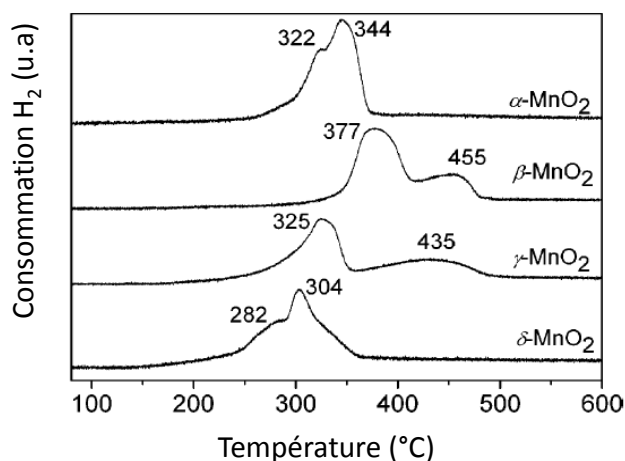


Figure 1.2.4 : Profil des H<sub>2</sub>-TPR des différentes formes allotropiques  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ .

Le

Tableau répertorie les températures de réductibilité et les surfaces spécifiques des différentes variétés allotropiques de l'oxyde de manganèse de formule générale  $\text{MnO}_2$ .

Il semblerait que la structure joue un rôle crucial sur les propriétés redox puisque le composé  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  ayant une surface spécifique 1,5 fois supérieure au composé  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  se réduit quand même à plus haute température (100°C au-delà). Notons également que malgré sa structure appropriée, l'oxyde  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  a une surface spécifique de 144 m<sup>2</sup>/g supérieure à celle des autres

composés ce qui pourrait également favoriser la réactivité de ce dernier. L'influence de ce point critique sera discutée dans le prochain paragraphe.

Tableau I.2.1 : Températures de réductibilité issues des profils  $H_2$ -TPR et surfaces spécifiques des différentes formes allotropiques  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $MnO_2$  <sup>[47]</sup>.

Structure	Connectivité	Tunnels	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>max</sub> (°C)
$\alpha$	arêtes + sommets	2x2	36,5	322-344
$\beta$	Sommets	1x1	11,9	377-455
$\gamma$	arêtes + sommet	2x1	61,5	325-435
$\delta$	arêtes	Lamellaire	144,4	282-304

### I.2.3.3 Impact de la surface spécifique sur les propriétés redox des oxydes de type $\beta$ - $MnO_2$

Nous nous sommes limités à une analogie des profils de  $H_2$ -TPR ou des ATG sous  $Ar/H_2$  réalisés sur l'oxyde  $\beta$ - $MnO_2$ , l'une des difficultés majeure étant de recenser des publications mettant en œuvre des conditions expérimentales comparables. Quelle que soit la morphologie des poudres les profils  $H_2$ -TPR ou des ATG sous  $Ar/H_2$  confirment la réduction totale de la Pyrolusite  $\beta$ - $MnO_2$  en  $MnO$ . Les résultats issus de ces mesures ainsi que la surface spécifique sont rassemblés dans le Tableau I.2.1.

Stobbe *et al.* <sup>[51]</sup> observent la réduction de cet oxyde ayant une surface spécifique de 0,3m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> entre T= 340°C et T= 425°C, alors que Zhang *et al.* <sup>[50]</sup> rapportent des températures de réduction entre T= 301 et 419°C pour le même oxyde, de formule  $\beta$ - $MnO_2$  avec une surface spécifique de 23m<sup>2</sup>/g. Enfin Laberty *et al.* <sup>[46]</sup> comparent deux oxydes commerciaux ayant des surfaces spécifiques différentes. Les températures de réduction pour l'oxyde Merck ayant une surface spécifique de 60m<sup>2</sup>/g sont largement plus basses (T=237-377°C) que celles de l'oxyde Ventron ayant une surface spécifique de 0,2m<sup>2</sup>/g (T=380-580°C).

Nous pouvons rapidement comprendre que pour un même oxyde (structure cristalline équivalente), plus la surface spécifique est importante plus les températures de réduction sont basses (augmentation des interfaces solide/gaz). Enfin, en comparant les deux oxydes  $\beta$ - $MnO_2$ , l'un issus des travaux de Stobbe *et al.* <sup>[51]</sup> et l'autre des travaux de Laberty *et al.* <sup>[46]</sup> (avec une surface spécifique quasi identique 0,3-0,2m<sup>2</sup>/g) réalisés avec des débits de gaz et rampes de températures différents, nous pouvons alors observer que la réactivité de ces systèmes est tributaire d'autres paramètres. Les caractéristiques inhérentes des matériaux (structure, morphologie, surface spécifique) jouent un rôle important pour les propriétés redox mais les conditions expérimentales permettent également de modifier la cinétique des processus redox (cf. Paragraphe I.2.3.5).

Tableau I.2.1 : Surfaces spécifiques et températures issues des profils de  $H_2$ -TPR (10%) <sup>[51]</sup>, <sup>[50]</sup> et par ATG sous  $Ar/H_2$  (10%) <sup>[46]</sup>.

Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>max</sub> (°C)	Conditions expérimentales des $H_2$ -TPR* et ATG° ( $Ar/H_2$ )	Synthèse
0,3	340-525	*50mL.min <sup>-1</sup> / 10°C/min / $Ar/H_2$ (10%)	Décomposition nitrate (145°C/13h/air- <sup>[51]</sup>
23	301-419	*50mL.min <sup>-1</sup> / 10°C/min / $Ar/H_2$ (10%)	Hydrothermale <sup>[50]</sup>
60	237-377	°20mL.min <sup>-1</sup> / 2°C/min / $Ar/H_2$ (10%)	Commercial Merck <sup>[46]</sup>
0,2	380-580	°20mL.min <sup>-1</sup> / 2°C/min / $Ar/H_2$ (10%)	Commercial Ventron <sup>[46]</sup>

### I.2.3.4 Impact de la morphologie sur les propriétés redox de l'oxyde $\alpha$ - $MnO_2$

Des matériaux de type  $\alpha$ - $MnO_2$  de morphologies diverses ont été élaborés par voie

hydrothermale ou en solution<sup>[52]</sup>. Les profils H<sub>2</sub>-TPR (rampe 10°C/min, Ar/H<sub>2</sub> (5%), 50mL.min<sup>-1</sup>, réalisés sur 100mg de produit) de ces matériaux sont présentés à la Figure I.2.5 . Les températures maximales et les surfaces spécifiques sont répertoriées dans le Tableau I.2.2.

Les oxydes  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> se réduisent totalement en MnO quelle que soit la morphologie. Lorsque l'on compare les résultats à surface spécifique constante mais avec une morphologie différente (morphologie nano-aiguille (a): SSpé=83m<sup>2</sup>/g, Tmax=265-285°C et morphologie nano-filament (b): SSpé=83m<sup>2</sup>/g, Tmax=275°C qui peut être la résultante des températures évaluées pour le composé (a)) nous remarquons que la morphologie permet de moduler légèrement les températures de réduction. De plus, relevons que les nano-tubes (Figure I.2.5.c) pourraient faciliter le passage des gaz et donc sensiblement accroître la réactivité des systèmes bien que la surface spécifique pour ces derniers soit moins importante que les autres morphologies. Ainsi, cette analyse montre que la morphologie à surface spécifique constante a un faible impact sur les propriétés de réductibilité de l'oxyde  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

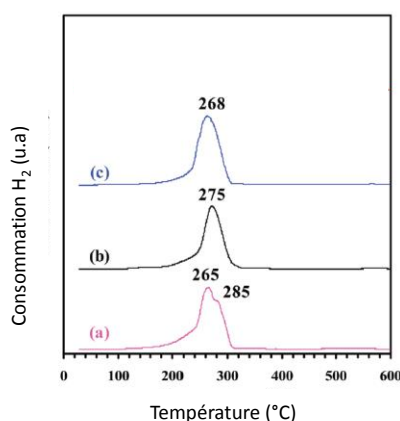


Figure I.2.5 : Profil H<sub>2</sub>-TPR des oxydes  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> de morphologie nano-(a) aiguilles, (b) filaments et (c) tube<sup>[52]</sup>.

Tableau I.2.2 : Morphologies, surfaces spécifiques et températures de réduction issues des profils de H<sub>2</sub>-TPR Ar/H<sub>2</sub>(5%)<sup>[52]</sup> des oxydes  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

Morphologie	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>max</sub> (°C)
(a) Nano-aiguilles	83	265-285
(b) Nano-filaments	83	275
(c) Nano-tubes	45	268

Rappelons brièvement que les températures de réduction évaluées au paragraphe I.1.3.2 pour l'oxyde  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ayant une surface spécifique de 36,5 m<sup>2</sup>/g (qui est très proche de la surface spécifique du matériau étudié dans ce paragraphe de morphologie en nano-tube (c)) sont de T=322-344°C, soit supérieures à celles identifiées pour le composé (c) illustré dans ce paragraphe. Cette différence peut probablement provenir des conditions expérimentales différentes à savoir du débit de gaz différent.

### I.2.3.5 Impact des conditions expérimentales / Tableau récapitulatif

Le Tableau I.2.4 répertorie les températures de réduction de l'oxyde  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> en fonction de plusieurs paramètres (morphologie, surface spécifique et conditions expérimentales). Comme décrit précédemment, les matériaux ayant les deux plus faibles surfaces spécifiques se réduisent aux plus hautes températures. Nous remarquons également la forte sensibilité des températures de réduction en fonction des conditions expérimentales. Par exemple, les matériaux ayant une surface spécifique de 12m<sup>2</sup>/g<sup>[53],[47]</sup> ont néanmoins des températures de réduction différentes. La réduction de l'oxyde MnO<sub>2</sub> s'effectue à plus basse température lorsque les conditions sont évidemment plus réductrices<sup>[53]</sup>. Pour les deux compositions ayant une surface spécifique proche de 60m<sup>2</sup>/g,<sup>[46],[48]</sup> la rampe de température plus lente dans le cas de Laberty *et al.*<sup>[46]</sup>, associée à un flux légèrement plus réducteur,



permet aussi d'abaisser les températures de réduction. Enfin la dernière composition ayant une surface spécifique de  $82\text{m}^2/\text{g}$ , réduite sous un flux très réducteur permet d'obtenir les températures de réduction les plus basses. Ceci provient certainement à la fois de la plus grande surface spécifique mais aussi des conditions expérimentales plus réductrices.

Tableau I.2.3 : Evolution des  $T_{\text{max}}$  issues des profils de  $\text{H}_2$ -TPR des oxydes  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  selon différents paramètres. La morphologie, la surface spécifique, les conditions expérimentales et les voies de synthèse sont mentionnées.

Structure	Morphologie	Surface Spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Conditions expérimentales des $\text{H}_2$ -TPR* et ATG ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ )°	Synthèse	Réf.
$\beta$	-	0,2	380-580	$20\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (10%)/ $2^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Commercial Venturon	[46]
$\beta$	-	0,3	340-525	$50\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (10%) / $5\text{ C.min}^{-1}$	Décomposition de nitrates sous air à $145^{\circ}\text{C}$	[51]
$\beta$	aiguille	11,9	377-455	$30\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (5%)/ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Hydrothermale	[47]
$\beta$	-	12	330-380	$10\text{mL/min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (67%)/ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Commercial Merck	[53]
$\beta$	-	14	336-446	$50\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (10%)/ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Hydrothermale	[49]
$\beta$	-	24	301-419	$50\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (10%)/ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Hydrothermale	[50]
$\beta$	aiguille	56	350-450	$50\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (5%)/ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Hydrothermale	[48]
$\beta$	-	60	237-377	$20\text{mL.min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (10%)/ $2^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Commercial Merck	[46]
$\beta$	-	82	250-360	$10\text{mL/min}^{-1}/\text{Ar}/\text{H}_2$ (67%)/ $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	Décomposition thermique de carbonates sous $\text{O}_2$ à $400^{\circ}\text{C}$	[53]

#### I.2.4 Conclusion

Quelle que soit la structure des oxydes de formule générale  $\text{MnO}_2$  (100% de  $\text{Mn}^{4+}$ ), le manganèse se réduit totalement en  $\text{Mn}^{2+}\text{O}$ . Cette réduction s'accompagne de l'échange de  $2\text{e}^-$ , soit d'un atome d'oxygène par manganèse, *i.e* deux fois plus que dans le cas de la cérine [24].

Les températures de réduction sont influencées par la structure, les grands tunnels ou les espaces interfeuilletés favorisant la réduction à plus basse température. Outre, cette surface d'échange « structurale », la surface spécifique est aussi un paramètre primordial. Plus elle augmente plus les températures de réduction sont abaissées. En revanche, à surfaces spécifiques et structures identiques, la morphologie ne semble pas avoir un impact très fort. Cette étude montre enfin la forte dépendance des températures et cinétiques de réductions aux conditions expérimentales mises en œuvre.

La stabilité thermique (composition et structure) des oxydes stabilisant 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  est très faible ce qui pourrait poser des problèmes lors des cyclages à haute température pour une future application dans les motorisations essence par exemple. En effet, sous air à partir de  $500^{\circ}\text{C}$  l'oxyde  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (phase à tunnel) se réduit en  $\text{Mn}^{3+}$  de formule chimique  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Au-delà de cette température vers  $900^{\circ}\text{C}$ , sous air ou sous oxygène la composition atteinte est  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{2,66+}$ ) [54]. Enfin, à  $1700^{\circ}\text{C}$  sous air l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se réduit totalement en  $\text{Mn}^{2+}$  de formule  $\text{MnO}$  [51]. La stabilisation des ions  $\text{Mn}^{4+}$  à haute température dans ces oxydes simples n'est donc pas possible.

La réoxydation des composés réduits semble cependant être délicate. Fristch *et al.* [55] ont étudié l'oxydation de l'hausmanite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  par ATG sous air. Entre  $350^{\circ}\text{C}$  et  $500^{\circ}\text{C}$  les oxydes  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et l'oxyde  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  sont stabilisés selon la durée du palier. Stobbe *et al.* [51] ont également obtenu l'oxyde  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  à  $400^{\circ}\text{C}$  par la réoxydation à l'air du composé réduit  $\text{MnO}$  issu des cycles redox. Enfin, à plus haute température, soit  $T=800^{\circ}\text{C}$  seul l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est présent (2 heures de



palier)<sup>[51]</sup>. L'oxyde  $\text{MnO}_2$  quant à lui n'a jamais pu être identifié après un cycle redox par ces auteurs.

Ainsi, nous allons nous intéresser à l'influence d'un cation  $\text{A}^{n+}$  au sein de la matrice  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , afin d'étudier des systèmes ternaires de type  $\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  permettant d'obtenir des oxydes riches en  $\text{Mn}^{4+}$ , mais stables au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . Nous focaliserons notre analyse sur l'influence de la structure et de la dimensionnalité des composés ainsi que celle des conditions expérimentales sur les propriétés redox.

### 1.3 Association du calcium dans les oxydes complexes à base de manganèse, aspects structuraux

#### 1.3.1 Choix du cation divalent

Nous avons focalisé notre attention dans un premier temps sur les cations alcalins ( $\text{A}^+$ ), les alcalino-terreux ( $\text{A}^{2+}$ ) et les métaux de transitions ( $\text{T}^{2+}$ ). Il faudra trouver un compromis entre la stabilité thermique des composés et leur capacité à se réduire à basse température. Dans un premier temps, l'association d'un cation monovalent tel que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou encore  $\text{Li}^+$  permet de stabiliser, dans la plupart des cas, des oxydes de formule  $\text{A}_x\text{MnO}_2$  de structures lamellaires dérivant de la structure  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  proposée en 1933 par Goldstauztaub<sup>[56]</sup>, où le manganèse adopte une valence mixte  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Les structures de ces composés dérivent du réseau  $\text{NaCl}$ . Ces matériaux sont principalement utilisés en tant qu'électrodes positives de batterie à ion lithium, sodium ou potassium.

D'une façon générale, lorsqu'on associe un cation  $\text{A}^{n+}$  non réductible dans le système  $\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ , si  $\text{A}^{n+}$  est moins électropositif (cf. électronégativité selon Pauling présenté au Tableau I.3.1), alors par effet de liaison antagoniste la liaison  $\text{Mn}^{n+}\text{-O}$  sera plus ionique, favorisant ainsi des ions  $\text{Mn}^{4+}$  plus réductibles. Si  $\text{A}^{n+}$  est plus électropositif, ce qui est le cas des atomes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , la liaison  $\text{Mn-O}$  sera plus covalente.

L'objectif principal étant de réduire le plus facilement les ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ , notre choix du cation  $\text{A}^{n+}$  non réductible s'est donc rapidement limité aux alcalino-terreux et quelques métaux de transition. Plusieurs cations divalents tels que  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  pourraient être associés aux oxydes de manganèse afin de stabiliser le maximum d'espèce réductibles ( $\text{Mn}^{3+/4+}$ ) dans des structures appropriées.

Les cations divalents de petite taille et à caractère moins électropositif comme le  $\text{Mg}^{2+}$  ou le  $\text{Zn}^{2+}$ , auront tendance à stabiliser majoritairement des liaisons  $\text{Mn-O}$  plus ioniques. Les phases de type  $\text{AB}_2\text{O}_4$  avec  $\text{A} = \text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{B} = \text{Mn}$ , soit les oxydes  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ <sup>[57],[58]</sup> ou  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ <sup>[59]</sup> (contenant 100% de  $\text{Mn}^{3+}$ ) cristallisent dans le réseau spinelle où les cations divalents occupent partiellement des sites tétraédriques. Une distorsion des structures de type spinelle de symétrie cubique dans les composés  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  peut être observée en présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  (Jahn-Teller) en site octaédrique. Ainsi ces deux composés cristallisent dans des structures de symétrie quadratique de groupe d'espace  $\text{I41/amd}$ <sup>[60]</sup>.

Dans le cas où 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  est stabilisé avec ces deux cations divalents ( $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ), les compositions identifiées adoptent des réseaux dérivant de la structure cubique face centrée de type  $\text{NaCl}$  de formule  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$ <sup>[61]</sup>,  $\text{Mg}_2\text{MnO}_4$ <sup>[62],[63]</sup>,  $\text{Zn}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ <sup>[64]</sup>,  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[65]</sup> ou un réseau de type ilménite de formule  $\text{AMnO}_3$ <sup>[66],[67]</sup>.

Lorsque le rayon ionique du cation divalent est supérieur ou égal à 0,1 nm, les structures stabilisées de formule  $\text{AMn}_2\text{O}_4$ , où par exemple  $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$  et  $\text{B} = \text{Mn}$ , sont alors de symétrie orthorhombique<sup>[68]</sup>.

L'association de cations divalents  $A = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  au manganèse permet de stabiliser des structures perovskites de formule générale  $\text{AMnO}_3$  et des structures de type Ruddlesden Popper (2D)  $\text{AO}(\text{AMnO}_3)_n$  avec 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  qui sont stables à plus haute température que les réseaux décrit précédemment. Une autre composition à 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  soit  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ <sup>[69]</sup> est identifiée. La structure de ce composé lamellaire est isostructurale à l'oxyde  $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$ <sup>[70]</sup>. Notons toutefois, l'existence des oxydes  $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ <sup>[63]</sup> et  $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ <sup>[70]</sup> dont les structures sont également analogues à celle de l'oxyde  $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$ <sup>[70]</sup>.

La littérature recense d'autres systèmes plus complexes où les octaèdres  $\text{MnO}_6$  s'enchaînent à la fois par les arêtes et les sommets stabilisant du manganèse à valence mixte  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  tels que les oxydes  $\text{AMn}_3\text{O}_6$  ( $A = \text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ )<sup>[71],[72]</sup>.

Nous avons choisi dans un premier temps d'explorer des structures plus originales que les structures de type spinelle ou perovskite largement étudiées. De plus, le calcium possède le rayon ionique le plus petit et l'électronégativité la plus forte des trois alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ). A valence égale  $\text{Ca}^{2+}$  est moins gros et crée une liaison Ca-O moins ionique que la liaison Ba-O ou Sr-O. Ce qui peut à priori favoriser des liaisons  $\text{Mn}^{4+}$ -O plus ioniques, et donc induire des oxygènes plus labiles ayant pour conséquence la stabilisation des ions Mn plus réductibles. Pour une éventuelle application en dépollution automobile, nous nous sommes focalisés sur des matériaux ayant un rapport  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  maximal dans un premier temps afin d'obtenir des composés avec le maximum d'espèce réductibles, puis nous avons choisi des composés ayant une stabilité thermique (composition et structure) jusqu'à 600°C.

Tableau I.3.1 : Electronégativités des atomes selon l'échelle de Pauling<sup>[73]</sup>.

Atomes	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Zn
$\chi$	0,98	0,93	0,82	1,31	1	0,95	0,89	1,55	1,65

### I.3.2 Diagramme de phase Ca-Mn-O

Les premières études sur le diagramme de phase du système ternaire Ca-Mn-O ont été rapportées par Ribaud et Muan<sup>[59]</sup>. Les différentes phases identifiées par diffraction des rayons X ont été obtenues par traitement thermique sous air de mélanges de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{MnO}_2$  à des températures supérieures à 1000°C (Figure I.3.1). Ce diagramme permet d'ores et déjà d'identifier deux compositions : une première phase stabilisant 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ , de formule  $\text{CaMnO}_3$  et une seconde phase stabilisant 100% de  $\text{Mn}^{3+}$ , de formule  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ .

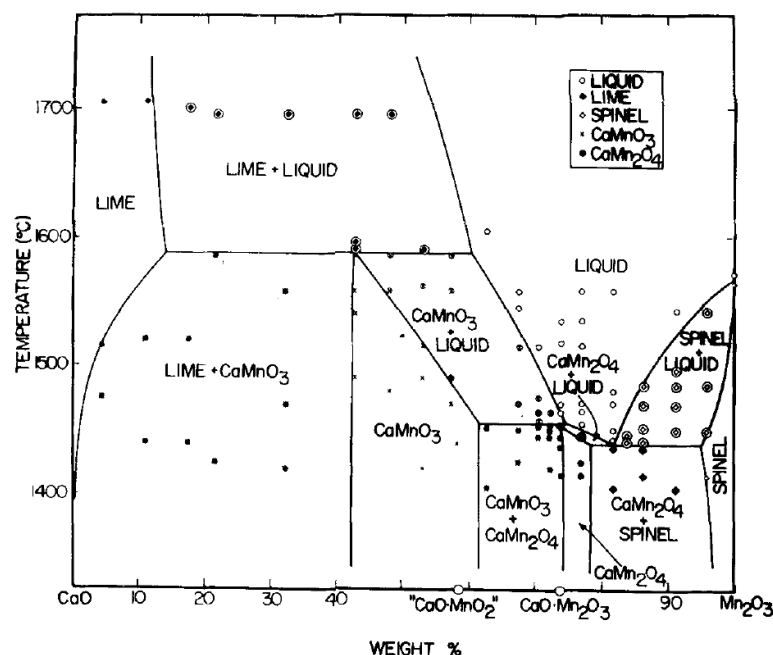


Figure I.3.1 : Diagramme de phase du système  $\text{CaO}-\text{Mn}_2\text{O}_3$  à l'air  $\text{PO}_2=0,2 \text{ atm}$  <sup>[59]</sup> \*(lime=chaux :  $\text{CaO}$ ).

Une quinzaine d'années plus tard, un diagramme ternaire plus complet (Figure I.3.2) réalisé par Horowitz *et al.* <sup>[74]</sup> met en évidence la richesse de ce système compte tenu du nombre de phases identifiées et de la variété des structures. Contrairement aux précédents auteurs, Horowitz *et al.* n'ont pas utilisé la voie céramique qui nécessite des recuits à haute température et empêche la formation des compositions stables à plus basse température ( $T \leq 1000^\circ\text{C}$ ). Pour ce faire, ils ont développé une nouvelle procédure où les précurseurs (carbonates de manganèse et de calcium) sont préalablement dissous dans l'acide nitrique ( $\text{pH}=1,5$ ), le carbonate mixte étant ensuite obtenu par précipitation dans  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , puis un recuit sous air à différentes températures (de  $600^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) est effectué <sup>[74],[75]</sup>.

En contradiction avec les travaux de Riboud et Muan <sup>[59]</sup>, la partie riche en calcium (c'est-à-dire lorsque le ratio molaire de Mn est inférieur à 50%) ne présente pas de solution solide pour la phase  $\text{CaMnO}_3$ . En effet, les phases identifiées dans cette partie du diagramme sont des composés définis où le manganèse est tétravalent, on observe la stabilisation de l'oxyde  $\text{CaMnO}_3$  de structure perovskite et trois autres composés,  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  de type Ruddelsden Popper. Horowitz *et al.* ont pu affirmer que les trois composés  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  cristallisent dans une maille quadratique qui est construite sur la base de couche  $\text{CaO}$  alternées avec des blocs perovskite d'épaisseur de 3, 2 ou 1 octaèdre  $\text{MnO}_6$  (de type  $\text{NaCl}$ ), respectivement.

Les phases riches en manganèse, c'est-à-dire celles ayant une proportion molaire de manganèse supérieure à 50% sont celles qui ont attiré notre attention dans la mesure où la proportion d'espèces réductibles par formule est plus importante. La majorité d'entre elles sont des composés définis (sauf  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

Plusieurs composés ont été identifiés dans cette partie du diagramme. A  $x=60\%$  de  $\text{MnO}_x$ , l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  stable à l'air jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  contient 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ . A  $x=66\%$  de  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , la phase la plus stable (composition et structure) à haute température ( $T^\circ\text{C}$  stabilité thermique  $>1425^\circ\text{C}$ ) contient 100% de  $\text{Mn}^{3+}$ . Par la suite, en augmentant le taux le manganèse, à  $x=75\%$  de  $\text{MnO}_x$ , l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  contenant alors du manganèse à valence mixte avec 66% de  $\text{Mn}^{3+}$  et 33% de  $\text{Mn}^{4+}$  est identifié. La stabilité thermique de ce dernier diminue par rapport à l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,

puisque'elle est de 860°C sous air. Les deux dernières phases stabilisant du manganèse à valence mixte sont l'oxyde  $\text{CaMn}^{3,5+}_4\text{O}_8$  pour  $x=80\%$  de  $\text{MnO}_x$  et l'oxyde  $\text{CaMn}^{3,14+}_7\text{O}_{12}$  pour  $x=87,5\%$  de  $\text{MnO}_x$ .

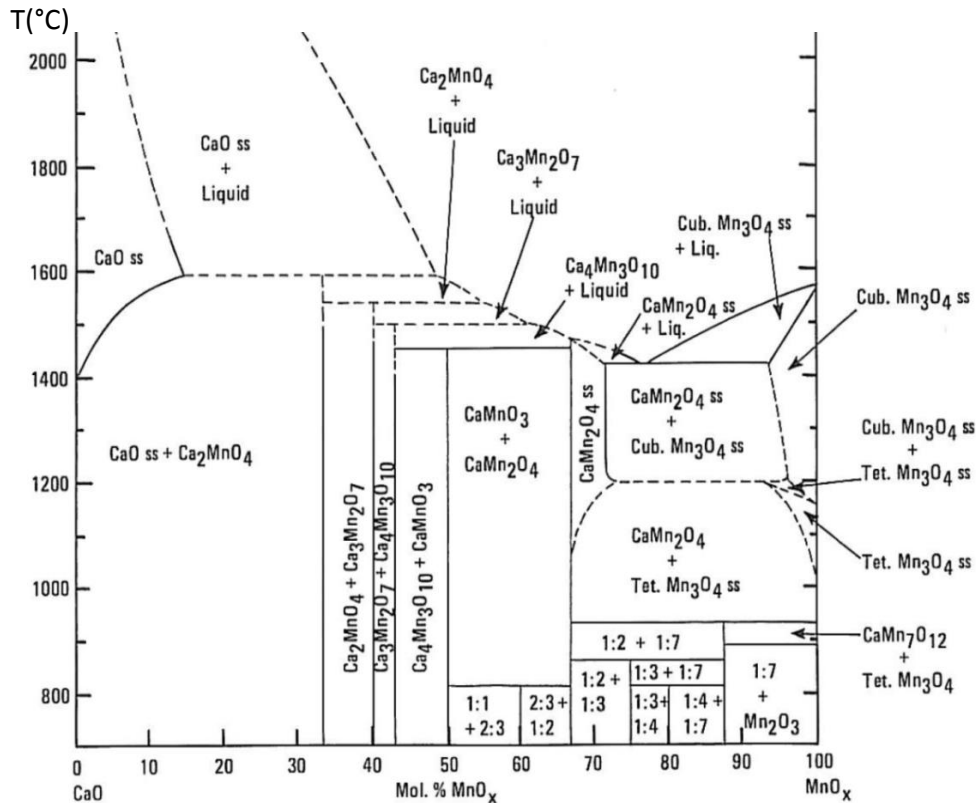


Figure I.3.2 : Diagramme de phase du système  $\text{CaO-MnO}_x$  ( $\text{PO}_2=0,2 \text{ atm}$ ) [74].

Les deux diagrammes réalisés à  $\text{PO}_2 = 0,2 \text{ atm}$  et  $\text{PO}_2 = 1 \text{ atm}$  mettent en évidence la dépendance de la pression partielle d'oxygène face à la stabilité thermique de ces oxydes. Ainsi, les températures de décomposition des différentes phases  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  varient en fonction de la pression partielle d'oxygène (Tableau I.3.2). Cependant, cette variation reste assez faible. Par exemple, un des composés les plus sensibles est  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  stabilisant du manganèse à valence mixte ( $\text{Mn}^{3,5+}$ ). Sous oxygène, il se décompose à 910°C alors que sous air il se décompose à 810°C. Cet écart est moins drastique pour la phase  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ , ceci est certainement dû au fait qu'elle contient moins d'ions  $\text{Mn}^{4+}$ . Nous remarquons qu'il y a une claire corrélation entre le pourcentage de  $\text{Mn}^{4+}$  et la température de décomposition selon la pression partielle d'oxygène. Mis à part la composition  $\text{CaMnO}_3$  de type perovskite avec un réseau ayant la capacité d'accommoder des lacunes d'oxygène et donc de stabiliser du manganèse à valence mixte, les phases contenant un taux élevé de  $\text{Mn}^{4+}$  ont une température de stabilité thermique inférieure aux composés possédant davantage de  $\text{Mn}^{3+}$ .

La stabilité thermique de l'oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  à l'air (100%  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $T_{\text{décomposition}} = 890^\circ\text{C}$ ) diminue par rapport à celle de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (100 % $\text{Mn}^{3+}$ ,  $T_{\text{décomposition}} = 1425^\circ\text{C}$ ). Dans cet exemple, nous remarquons que l'ajout du calcium dans un oxyde de manganèse aura tendance à augmenter la stabilité thermique du composé pour une même valence, ici  $\text{Mn}^{3+}$ . Le choix d'associer un cation divalent tel que le calcium à un réseau à base de manganèse s'avère donc intéressant. Indépendamment de l'ajout de  $\text{Ca}^{2+}$ , il faut rappeler que les structures de ces deux derniers composés sont radicalement différentes ce qui a également avoir un effet sur la stabilité thermique.

Par décomposition thermique des carbonates mixtes  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{CO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sous atmosphère réductrice ( $\text{He}/\text{H}_2$  (10%)) en dessous de  $600^\circ\text{C}$ , les auteurs ont observé une lacune de miscibilité qui s'étend de 25% à 85% de moles de  $\text{CaO}$ . En revanche, un recuit réducteur des carbonates mixtes à  $1000^\circ\text{C}$ , permet de mettre en évidence l'obtention d'une solution solide complète cristallisant dans le réseau  $\text{NaCl}$  [76]. Le même résultat est observé lorsque les composés oxydés issus du diagramme de phase sont réduits dans les mêmes conditions à  $1000^\circ\text{C}$  [74].

Tableau I.3.2 : Températures de décomposition des composés  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  en fonction de la pression partielle d'oxygène [74].

Composition	% Mn <sup>4+</sup>	Température de décomposition (°)	
		$\text{PO}_2=1\text{atm}$	$\text{PO}_2=0,2\text{atm}$
$\text{CaMnO}_3$ (1 :1)	100	~1475	~1475
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (2 :3)	100	890	810
$\text{CaMn}_4\text{O}_8$ (1 :4)	50	910	810
$\text{CaMn}_3\text{O}_6$ (1 :3)	33	940	860
$\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (1 :7)	14	960	940
$\text{CaMn}_2\text{O}_4$ (1 :2)	0	>1425	>1425
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0	970	890

## I.4 Compositions retenues pour l'étude bibliographique

### I.4.1 Aspects structuraux des différents composés

#### I.4.1.1 Composés stabilisant seulement du Mn<sup>4+</sup>

##### I.4.1.1.a La perovskite $\text{CaMnO}_3$

Le minéral  $\text{CaTiO}_3$  a donné son nom à cette famille structurale. Les perovskites  $\text{ABO}_3$  où A est un ion terre rare <sup>3+</sup> ou un alcalino-terreux <sup>2+</sup> et B un métal de transition plus petit, sont capables d'accommoder tout un jeu de compositions, de substitutions et d'effets de non stœchiométrie, ce qui permet de moduler de nombreuses propriétés physiques telles que les propriétés magnétiques, de ferroélectricité, de transport électronique et ionique, ou encore de magnétorésistance colossale, etc. De ce fait, les perovskites ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. La maille idéale de la perovskite est de symétrie cubique, de groupe d'espace  $\text{Pm-3m}$  et de paramètre de maille d'environ  $3,7 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la distance Mn-O-Mn. Les cations A ( $\text{TR}^{3+}$ ,  $\text{AT}^{2+}$ ) occupent les sommets d'une maille cubique, les cations B<sup>n+</sup> (métal de transition) le centre du cube et les atomes d'oxygène le milieu des six faces du cube, ce qui place le métal de transition au centre d'un octaèdre d'oxygène. Ces polyèdres  $\text{BO}_6$  reliés entre eux par leurs sommets dans les trois directions de l'espace constituent la charpente de la perovskite qui abrite des cavités cuboctaédriques à l'intérieur desquelles se loge l'élément A.

Cependant, ces réseaux de type perovskite peuvent être distordus. Plusieurs effets sont à l'origine de ces déformations. La déformation stérique est liée aux différents rayons ioniques,  $r_A$  et  $r_B$  et est quantifiée par le facteur de Goldschmidt (si  $t=(r_A+r_O)/\sqrt{2}(r_B+r_O) = 1$  la maille est cubique, si  $t$  diminue la distorsion augmente). En sus de cette distorsion géométrique inhérente à la taille des ions, peut apparaître une déformation d'origine électronique induite par la présence d'ions Jahn-Teller.

A température ambiante la perovskite  $\text{CaMnO}_3$  cristallise dans une maille orthorhombique de structure similaire à celle de l'oxyde  $\text{GdFeO}_3$  [77] de groupe d'espace  $\text{Pnma}$  multiple de la maille

cubique idéale (Figure I.4.1.a), de paramètres  $(a,b,c) \sim (\sqrt{2}, 2, \sqrt{2}) \times a$  cubique. Poeppelmeier et al.<sup>[14]</sup> ont été les premiers à en établir la structure qui est représentée à la Figure I.4.1.b. Les paramètres de maille qu'ils ont pu déduire sont  $a=5,279(1)$  Å,  $b=7,448(1)$  Å, et  $c=5,264(1)$  Å. Une étude structurale plus récente menée par Paszkowicz et al.<sup>[78]</sup> a permis d'établir des paramètres de maille plus précis du composé sont  $a=5,28159(4)$  Å,  $b=7,45730(4)$  Å, et  $c=5,26748(4)$  Å. Les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau I.6.

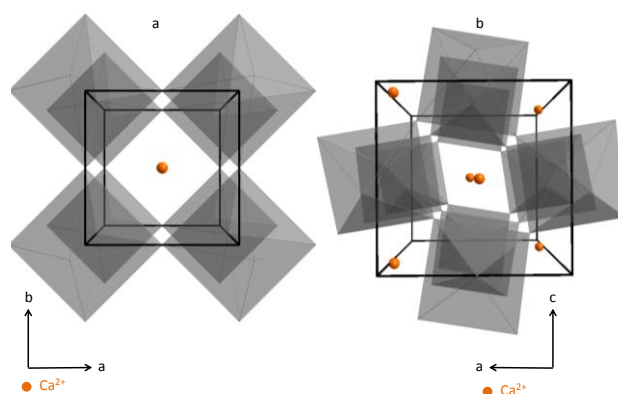


Figure I.4.1 : Représentation structurales des perovskites a) idéale cubique (G.E :  $pm-3m$ ) et b) distordue orthorhombique (G.E :  $Pnma$ ).

Tableau I.4.1 : Positions des différents atomes dans la perovskite  $\text{CaMnO}_3$  stœchiométrique<sup>[78]</sup>.

Atomes	Position de Wyckoff	X	y	Z
Ca	4c	0,0324(3)	1/4	0,992(1)
Mn	4b	0	0	$\frac{1}{2}$
O1	4c	0,488(2)	1/4	0,061(3)
O2	8d	0,286(1)	0,035(1)	0,710(1)

La littérature recense des études sur la non-stœchiométrie de la perovskite  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ <sup>[78–83]</sup> montrant que la sous stœchiométrie en oxygène obtenue dépend fortement des conditions de recuit et de pression partielle d'oxygène<sup>[80],[82]</sup>. Plus le taux de lacunes d'oxygène est important, plus le taux d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  (ion Jahn Teller) est élevé et donc plus la distorsion d'origine électronique est marquée. De plus  $\text{Mn}^{3+}$  étant plus volumineux que  $\text{Mn}^{4+}$ , le facteur de Goldschmidt (t) diminue ce qui engendre une augmentation de la distorsion d'origine stérique. Cette variation de stœchiométrie en oxygène est connue dans les manganites. Un environnement réducteur peut alors conduire à la réduction topotactique de la perovskite  $\text{CaMnO}_3$  en  $\text{CaMnO}_{2,5}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) qui s'accompagne de la formation de lacunes d'oxygènes<sup>[14,84–86]</sup> qui a été décrite par Poeppelmeier et al.<sup>[14]</sup> ainsi que par Reller et al.<sup>[85–87]</sup>. Au sein du composé stabilisant 100% de  $\text{Mn}^{3+}$ , de formule  $\text{CaMnO}_{2,5}$  ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ), la structure présente une distribution de sites pyramides à base carrée  $\text{MnO}_5$  joints par les sommets (Figure I.4.2.b)

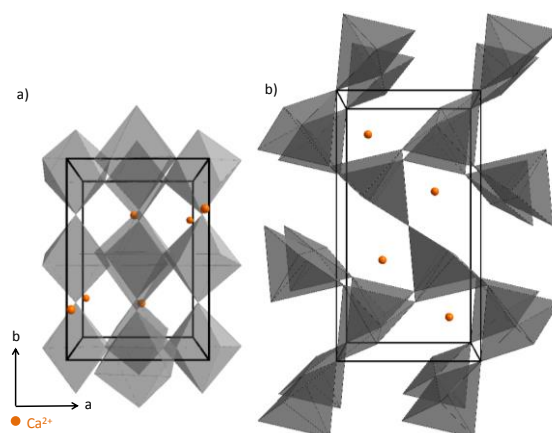


Figure 1.4.2 : Filiation structurale entre a) la perovskite stœchiométrique  $\text{CaMnO}_3$  et b) la perovskite lacunaire en oxygène  $\text{CaMnO}_{2.5}$  [14].

#### 1.4.1.1.b L'oxyde lamellaire $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est le composé défini le plus riche en manganèse du diagramme de phase  $\text{CaO-MnO}$  qui stabilise 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ . Ce composé a fait l'objet d'une première étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristaux [69]. L'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  cristallise dans un réseau bidimensionnel de maille monoclinique, de groupe d'espace  $C2/m$  et de paramètres de maille  $a=11,014(4)$  Å ;  $b=5,851(3)$  Å ;  $c=4,942(2)$  Å,  $\beta=109,73(5)^\circ$  et  $V=299,78(24)$  Å<sup>3</sup> [69]. La structure de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est décrite comme celle de l'oxyde  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  [70] par l'empilement de feuillets  $\text{Mn}_3\text{O}_8^{4-}$  avec 25% de lacunes d'octaèdres que l'on peut alors noter  $\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2^-$  dans lesquels les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont connectés par les arêtes (feuillet  $\text{NaCl}$  lacunaire en octaèdre). Les feuillets sont empilés selon l'axe  $a$ , les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occupent l'espace interfeuille en coordination 6 et sont stabilisés dans un environnement prismatique trigonal. Un quart des prismes trigonaux  $\text{CaO}_6$  sont remplis de façon à créer des chaînes isolées partageant les arêtes des prismes. Cet enchainement permet de créer un octaèdre vide et un tétraèdre vacant de chaque côté opposé du prisme. L'ion  $\text{Ca}^{2+}$  se déplace vers l'oxygène de l'octaèdre vacant soit à une distance  $\text{Ca-O1}=2,259(1)$  Å et s'éloigne alors de l'oxygène du tétraèdre vacant à une distance  $\text{Ca-O1}=2,418(1)$  Å (Figure 1.4.3). Les positions atomiques sont répertoriées dans le Tableau 1.4.2. Deux manganèses inéquivalents sont identifiés. D'après Ansell *et al.* [69] un tiers des manganèses  $\text{Mn}^{4+}$ , notés Mn(1) sont positionnés en site de Wyckoff 2c formant des octaèdres  $\text{MnO}_6$  plutôt réguliers avec six oxygènes à une distance autour de 1,90 Å. Les deux autres tiers des  $\text{Mn}^{4+}$  sont dans un environnement moins symétrique (position de Wyckoff 4g, notés Mn(2)) avec une distance  $\text{Mn-O}$  à 1,863(1) Å, deux autres à 1,891(1) Å, et les deux dernières à 2,008(1) Å.

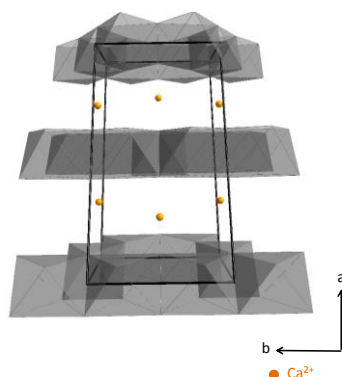


Figure 1.4.3 : Représentation structurale de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .

Tableau 1.4.2 : Positions des atomes présents dans la maille  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .

Atomes	Positions de Wyckoff	X	y	Z
Ca	4i	0,72442(3)	0	0,66593(7)
Mn(1)	2c	0	0	1/2
Mn(2)	4g	0	0,25914(4)	0
O1	8i	0,10059(7)	0,22158(15)	0,39171(17)
O2	4i	0,59726(11)	1/2	0,90202(25)
O3	4i	0,60385(11)	0	0,86258(26)

La littérature recense différentes voies de synthèse pour cette composition, dont la voie sol gel qui suivie d'un recuit à 750°C sous oxygène pendant cinq heures permet d'obtenir un matériau avec une surface spécifique de 55m<sup>2</sup>/g<sup>[88]</sup>. Horowitz *et al.*<sup>[89]</sup> ont étudié l'influence de la température de recuits et montrent que la plus haute surface spécifique (52 m<sup>2</sup>/g) qu'ils atteignent pour ce composé est obtenue pour un recuit à 600°C sous air pendant 5 heures.

D'un point de vue structural il sera très intéressant de comparer les propriétés redox des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{CaMnO}_3$  qui stabilisent la même valence du manganèse mais dans des structures très différentes en termes de dimensionnalité et de connectivité. De plus  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  présente une filiation structurale avec les phases réduites de structure NaCl, observées par Horowitz *et al.*<sup>[74]</sup>.

#### 1.4.1.2 Le composé $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ stabilisant 100% de $\text{Mn}^{3+}$

L'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  fait partie des cinq compositions (dont  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{CaMnO}_3$ ) issues du diagramme de phase Ca-Mn-O<sup>[74]</sup> qui sont stables au-delà de 1000°C à l'air, comme décrit au paragraphe 1.3.2.

Cet oxyde est un minéral naturel découvert au Maroc en 1962 d'où son appellation Marokite. Gaudeffroy *et al.*<sup>[90]</sup> sont les premiers à proposer une maille orthorhombique de groupe d'espace Pmab ou P2<sub>1</sub>ab pour décrire la structure de cet oxyde à partir de monocristaux naturels. Riboud et Muan<sup>[59]</sup> ont obtenu le composé sous forme de poudre pour la première fois en 1963 au cours de l'étude du système entre CaO et MnO à des températures variant entre 1200°C et 1700°C à l'air. Ces études ont été confrontées par Lepicard *et al.*<sup>[91]</sup> qui ont mis en évidence une maille orthorhombique, de groupe d'espace Pmab.

Dans la famille des oxydes de manganèse de formule  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  avec A=  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$ , ces composés cristallisent dans des structures de type spinelle cubique de groupe d'espace Fm-3m ou dans des structures de type spinelle déformée quadratique de groupe d'espace (I41/amd)<sup>[92]</sup> comme décrit au paragraphe 1.3.1. Ainsi, seul l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  cristallise dans une maille orthorhombique à pression atmosphérique. Entre 1966 et 2000, aucune publication ne recense d'études sur cette composition. Dans les années 2000, Giesber *et al.*<sup>[93]</sup> en déterminent la structure à température ambiante et à pression atmosphérique avec une maille orthorhombique de groupe d'espace Pbcm. Depuis, plusieurs études structurales ont été effectuées par différents auteurs en considérant le groupe d'espace Pbcm<sup>[94],[95]</sup>. Ainsi, Zouari *et al.*<sup>[95]</sup> ont pu déterminer les paramètres de maille suivants a=3,1492(6) Å, b=9,98(2) Å et c=9,66(2) Å. Les positions atomiques



sont présentées dans le Tableau I.4.3. Cette structure tridimensionnelle est construite par l'enchaînement d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  connectés par les arêtes selon l'axe **a** formant ainsi des doubles chaînes rutilées qui sont elles-mêmes connectées par les arêtes selon l'axe **b** et connectées par les sommets selon l'axe **c** formant ainsi un réseau de tunnels hexagonaux déformés dans lesquels les calciums sont localisés (Figure I.4.4). Cette structure est décrite avec un seul site du manganèse où tous les ions manganèse sont haut spin de valence +3 induisant une distorsion des octaèdres  $\text{MnO}_6$  selon l'axe apical avec quatre distances courtes Mn-O entre 1,91 Å et 1,95 Å et deux distances longues Mn-O entre 2,35 Å et 2,44 Å par l'effet Jahn Teller. Relevons que la forme haute pression de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  ( $P \approx 30$  GPa et  $T = 25^\circ\text{C}$ ) cristallise dans le groupe d'espace  $Bbmm$  montrant ainsi que la pression induit une diminution du volume et favorise alors une réduction de la distorsion Jahn Teller en rendant la structure plus compacte <sup>[68,96]</sup> Au-delà de ces caractéristiques structurales originales pour un composé de formule  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , ce dernier fut étudié pour ses propriétés magnétiques par des mesures magnétiques sous champs faibles et sous champs pulsés à la fois sur poudre et sur monocristal montrant que ce dernier est antiferromagnétique avec une température de Néel de  $210 \pm 20\text{K}$  selon les auteurs <sup>[94,97-99]</sup>. Lorsque le matériau de formule  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  est nanométrique (nano-bâtonnets de 10 à 20 nm), à basse température, les interactions prédominantes deviennent ferromagnétiques ( $T_c \approx 40\text{K}$ ) <sup>[100]</sup>. Des mesures de résistivité à température ambiante ont montré que ce matériaux est isolant <sup>[97]</sup>.

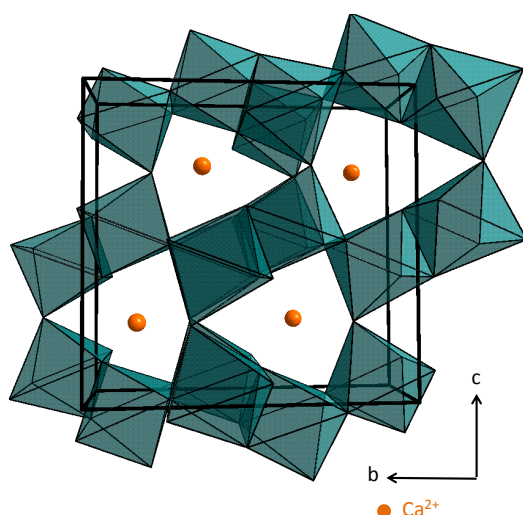


Figure I.4.4: Représentation structurale de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  <sup>[95]</sup>.

Tableau I.4.3: Positions des atomes de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  <sup>[95]</sup>.

atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
Ca	4d	0,685(5)	0,150(2)	3/4
Mn	8e	0,2080(4)	0,113(1)	0,067(1)
O1	4c	0,599(3)	1/4	0
O2	4d	0,190(5)	0,186(1)	1/4
O3	8e	0,795(3)	0,9737(8)	0,1085(7)

### I.4.1.3 Les compositions stabilisant du manganèse à valence mixte

#### I.4.1.3.a L'oxyde $\text{CaMn}^{3,33+}_3\text{O}_6$

Depuis la publication du diagramme de phase par Horowitz *et al.* <sup>[74]</sup>, seuls le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et les propriétés magnétiques de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  ont été rapportés <sup>[74],[101]</sup>. Hadermann *et al.* <sup>[71]</sup> sont les premiers à résoudre la structure de ce composé en couplant diverses mesures telles que la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons sur poudre mais aussi la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Le réseau réciproque a été reconstruit par diffraction électronique et permet d'identifier une structure de symétrie monoclinique de groupe d'espace  $P21/a$ . L'affinement Rietveld du composé à partir du

diagramme des neutrons sur poudre effectué sur la base du modèle structural de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  <sup>[102]</sup> permet de confirmer la maille monoclinique, de groupe d'espace  $P21/a$  et de paramètres de maille  $a=10,6956(2) \text{ \AA}$  ;  $b=11,3242(2) \text{ \AA}$  ;  $c=8,4901(1) \text{ \AA}$  ;  $\beta=122,384(1)^\circ$  et  $V=868,38(3) \text{ \AA}^3$  <sup>[71]</sup>. Les positions atomiques sont répertoriées dans le Tableau I.4.4. La structure se décrit par l'enchaînement d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  connectés par les arêtes selon l'axe **c** formant ainsi des doubles chaînes rutiliques qui se propagent selon l'axe **b**. Ces doubles chaînes rutiliques sont connectées par les sommets formant ainsi des tunnels hexagonaux où sont localisés les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Le calcium est en coordinence prismatique trigonale. Comparé au composé  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (Figure I.4.5.b), un tiers des sites du  $\text{Ca}^{2+}$  dans les tunnels restent vacants dans le cas de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Dans les tunnels on observe un ordre 1-2, à savoir l'organisation d'une lacune pour deux cations  $\text{Ca}^{2+}$  présents le long des tunnels. Les auteurs mentionnent que la présence des lacunes et de l'ordre 1-2 entraînent une diminution de la symétrie orthorhombique vers une maille monoclinique. La diminution de la symétrie est favorisée par la présence de l'ion Jahn Teller  $\text{Mn}^{3+}$ .

Les manganèses  $\text{Mn}(3)$  et  $\text{Mn}(6)$  sont localisés dans des octaèdres plutôt réguliers avec des distances moyennes Mn-O variant de 1,91 Å à 1,96 Å tandis que les ions  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{Mn}(2)$ ,  $\text{Mn}(4)$  et  $\text{Mn}(5)$  sont localisés dans des octaèdres plus distordus. Les ions  $\text{Mn}(1)$  et  $\text{Mn}(2)$  sont stabilisés dans des octaèdres ayant quatre distances courtes Mn-O de 1,85-2,08 Å selon l'axe équatorial et deux plus longues selon l'axe apical autour de 2,21-2,39 Å. Pour les ions  $\text{Mn}(4)$  et  $\text{Mn}(5)$ , les distances apicales Mn-O sont plus longues et sont de 2,22-2,458 Å. Les distances moyennes Mn-O de 1,99-2,07 Å pour les sites  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{Mn}(2)$ ,  $\text{Mn}(4)$ , et  $\text{Mn}(5)$  sont plus grandes que celles observées pour les ions  $\text{Mn}(3)$  and  $\text{Mn}(6)$  ( $\text{Mn-O}=1,91\text{-}1,96 \text{ \AA}$ ). Les auteurs mentionnent que cette différence entre les distances au sein de ces octaèdres pourrait provenir d'un ordre de charge. La distorsion Jahn Teller, intrinsèque à l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ , se traduit par une plus forte distorsion des octaèdres et d'un écart à la moyenne plus important pour les sites  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{Mn}(2)$ ,  $\text{Mn}(4)$  et  $\text{Mn}(5)$ . Ainsi, les sites  $\text{Mn}(1)$ ,  $\text{Mn}(2)$ ,  $\text{Mn}(4)$  et  $\text{Mn}(5)$  sont principalement associés à une valence  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$  alors que les ions  $\text{Mn}(3)$  et  $\text{Mn}(6)$  semblent plutôt relatifs à une valence  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$ . Cela confère ainsi un degré d'oxydation global +3,33 cohérent avec la stœchiométrie globale du matériau, soit la présence de deux  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$  et d'un  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$  par formule chimique. Toutefois, si nous reprenons ces valeurs issues de la littérature et d'après les calculs de valence par la redistribution de charge ou par la modèle de Brown et Altermatt, il semblerait que seuls les sites  $\text{Mn}(1,2 \text{ et } 5)$  soient attribués à une valence du manganèse de +3. Les auteurs ne mentionnent aucun calcul de valence. La double chaîne contenant préférentiellement des ions  $\text{Mn}^{3+}$  (double chaîne en violet sur la Figure I.4.5.c) et celle contenant à la fois des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  (double chaîne d'octaèdres en vert et violet) sont alternées comme un damier le long de l'axe **c**. Au sein les doubles chaînes à valence mixte  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  quatre octaèdres  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}\text{O}_6$  sont groupés et séparés par deux octaèdres  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}\text{O}_6$  (Figure I.4.5.d.). Les groupes d'octaèdres  $\text{Mn}^{4+}$  sont associées aux lacunes de  $\text{Ca}^{2+}$  ayant alors un impact sur la compensation de la charge et la stabilisation de cette structure. Ainsi, cette description avec un ordre de charge 1 :2 (une lacune de  $\text{Ca}^{2+}$  pour deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  le longs des tunnels) montre également qu'au sein des doubles chaînes rutiliques  $\text{Mn}^{3+/4+}$  un ordre de charge avec 2  $\text{Mn}^{4+}$  pour 1  $\text{Mn}^{3+}$  (Figure I.4.5.d) est présent. Compte tenu de la description structurale de ce composé avec 1/3 de sites  $\text{Ca}^{2+}$  vacants, la formule chimique peut alors s'écrire  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La différence structurale entre les trois compositions (Figure I.4.5)  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  est basée sur la connectivité des octaèdres interchaîne. Dans le cas de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  les doubles chaînes rutiliques sont connectées par les arêtes selon l'axe **b** et par les sommets selon l'axe **c** (Figure I.4.5 .a) tandis que dans le cas de l'oxyde  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , les doubles chaînes rutiliques sont connectées par les sommets selon les axes **a** et **b** (Figure I.4.5.b). Enfin, la composition  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  est donc

construite sur la base structurale de l'oxyde  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  où les doubles chaînes rutiles sont connectées par les sommets.

Hadermann *et al.* <sup>[71]</sup> ont effectué des mesures magnétiques sur  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Les mesures révèlent un comportement fortement antiferromagnétique avec de faibles interactions ferromagnétiques à basse température, le moment effectif mesuré à haute température par ces derniers est plus faible ( $\mu_{\text{eff}} = 4,05 \mu\text{B}/\text{Mn}$ ) que celui rapporté par Glaunsinger *et al.* ( $\mu_{\text{eff}} = 4,78 \mu\text{B}/\text{Mn}$ ) <sup>[101]</sup>. Plus récemment, des mesures magnétiques ont été effectuées sur des nano-rubans et montrent également des propriétés magnétiques comparables à celles identifiées au cœur du matériau  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  avec un comportement antiferromagnétique au cœur du matériau et un comportement ferromagnétique à la surface <sup>[103]</sup>.

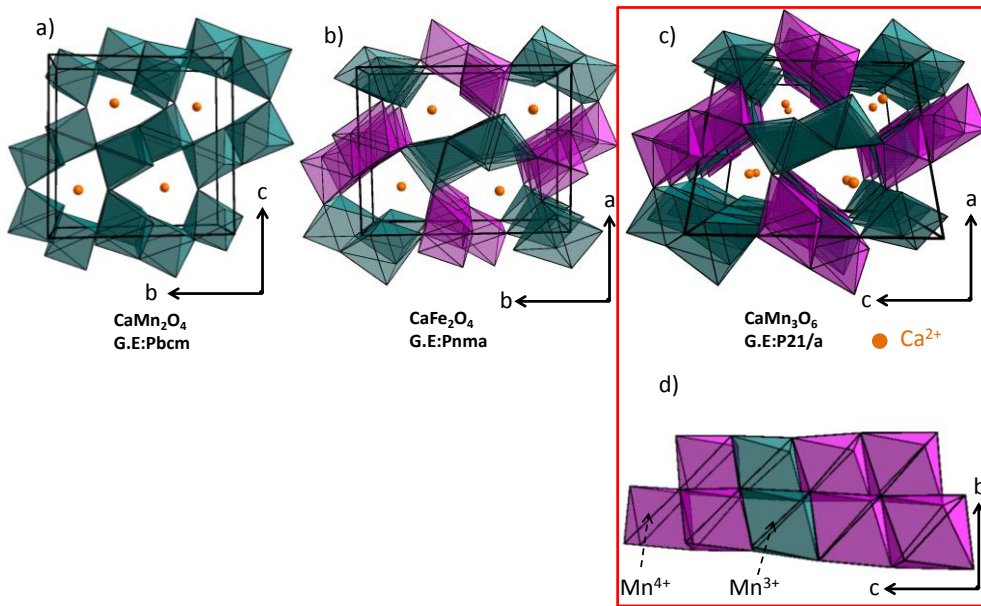


Figure 1.4.5 : Représentation structurale des oxydes a)  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , b)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , c)  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  et d) représentation des doubles chaînes rutiles présentes dans l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  stabilisant des ions  $\text{Mn}^{3+/4+}$ .

Tableau I.4.4 : Positions des différents atomes de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  <sup>[71]</sup>.

Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
Ca(1)	4e	0,2381(6)	0,3325(7)	0,5459(8)
Ca(2)	4e	0,2482(6)	0,3340(6)	0,9415(8)
Mn(1)	4e	0,059(1)	0,1103(8)	0,4599(14)
Mn(2)	4e	0,4311(10)	0,6228(6)	0,8548(11)
Mn(3)	4e	0,0789(11)	0,5922(8)	0,4668(15)
Mn(4)	4e	0,4082(11)	0,0904(9)	0,8654(12)
Mn(5)	4e	0,0733(9)	0,1036(7)	0,7919(12)
Mn(6)	4e	0,0860(13)	0,5943(9)	0,8052(14)
O1	4e	0,2932(7)	0,6433(5)	0,6027(8)
O2	4e	0,1971(6)	0,1655(4)	0,7075(7)
O3	4e	0,3875(7)	0,9806(5)	0,6819(8)
O4	4e	0,1166(8)	0,4762(5)	0,6667(9)
O5	4e	0,4593(7)	0,1996(5)	0,7278(8)
O6	4e	0,0222(6)	0,6888(5)	0,6029(8)
O7	4e	0,0681(8)	0,9136(6)	0,4556(10)
O8	4e	0,4268(7)	0,4121(6)	0,8713(10)
O9	4e	0,2865(7)	0,6481(5)	0,9441(8)
O10	4e	0,3660(6)	0,9855(5)	-0,0040(8)
O11	4 <sup>e</sup>	0,4642(7)	0,2016(5)	0,0618(9)
O12	4 <sup>e</sup>	0,0719(7)	0,9193(5)	0,7984(9)

#### I.4.1.3.b L'oxyde $\text{CaMn}^{3,5+}_4\text{O}_8$

Découvert par Horowitz *et al.* <sup>[74]</sup> lors des premières études sur le diagramme de phase  $\text{CaO-MnO}$ , ce composé défini a ensuite été étudié d'un point de vue structural en 2004 par Raveau *et al.* <sup>[104]</sup>. L'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$ , fait également partie de la famille des manganites à valence mixte de structure à tunnel. La structure de cet oxyde a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre et par microscopie électronique à haute résolution. L'affinement Rietveld à partir du diagramme des rayons X sur poudre avec le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  permet de déterminer les paramètres de maille suivants:  $a=21,575(1) \text{ \AA}$ ,  $b=5,6474(2) \text{ \AA}$ ,  $c=9,2756(4) \text{ \AA}$  et  $V=1130,16(8) \text{ \AA}^3$ . Les positions atomiques sont répertoriées dans le Tableau I.4.5. Dans une première approche, la structure peut être décrite par l'enchaînement d'octaèdres à arêtes communes selon l'axe **b**, formant ainsi des chaînes. Les simples chaînes d'octaèdres sont formées par les octaèdres  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$  et les triples chaînes sont formées par l'enchaînement par des octaèdres  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}(3)\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}(4)\text{O}_6$  et  $\text{Mn}(5)\text{O}_6$  formant un zigzag (Figure I.4.6.a). Ces simples et triples chaînes sont ensuite interconnectées par leurs sommets formant ainsi des tunnels différenciés par leurs tailles. Certains tunnels sont hexagonaux ("H") formés à partir de trois triples chaînes et une simple chaîne, d'autres sont à huit côtés ("8") formés à partir de deux triples chaînes parallèles connectées par les sommets à deux simples chaînes d'octaèdres. Enfin, le troisième type de tunnels est analogue aux tunnels de type rutile ("R"). Les tunnels hexagonaux ("H") sont similaires aux tunnels identifiés dans la structure de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  <sup>[71]</sup>, ceux à huit côtés notés ("8") sont similaires aux tunnels présents dans les structures des oxydes  $\text{SrMn}_3\text{O}_6$  <sup>[72]</sup> et  $\text{Na}_{1,1}\text{Ca}_{1,8}\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  <sup>[105]</sup> mais la distribution des calciums est

différente. Au sein de cette structure les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont distribués de façon statistique sur les deux sites Ca(1) et Ca(2).

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont localisés au sein des tunnels hexagonaux et des tunnels à huit côtés. Les Ca(1) occupent les tunnels de type "H" en coordination prismatique trigonale, et les ions Ca(2) occupent les tunnels de type "8" en coordination 7 formant des prismes faces capées. Les tunnels de type rutile sont vacants. La structure est représentée sur la Figure I.4.6.b.

En tenant compte d'une analyse plus fine des distances interatomiques Mn-O, les auteurs proposent une seconde description de la structure avec des polyèdres de coordination intermédiaires (Figure I.4.7). Ainsi, l'environnement octaédrique du site Mn(1) est décrit par six distances variant entre 1,767 Å et 2,100 Å. L'ion Mn(2) est également stabilisé dans des octaèdres avec des distances entre 1,759 Å et 2,042 Å. Cependant, les octaèdres des triples chaînes présents en bout de chaîne Mn(4)/Mn(3)O<sub>6</sub> et Mn(5)/Mn(6)O<sub>6</sub> sont très distordus et pourraient plutôt être décrits entre un environnement de type pyramide à base carrée (Figure I.4.7) où les distances Mn-O varient entre 1,731 Å et 2,30 Å et un environnement octaédrique (5+1) où la sixième distance est plus grande et varie entre 2,272 Å et 2,735 Å.

D'après les distances Mn-O, les sites Mn(1) et Mn(2) pourraient être attribués à des ions  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$  tandis que les sites Mn(3), Mn(4), Mn(5) et Mn(6) où l'effet Jahn Teller est prédominant, induisant un environnement pseudo pyramidal seraient associés à des ions  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$ . Cette description confère au manganèse une valence globale de +3,5. Les auteurs ont réalisé des mesures magnétiques montrant ainsi un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel égale à 90K, en accord avec les travaux réalisés par Glausinger *et al.* [101]

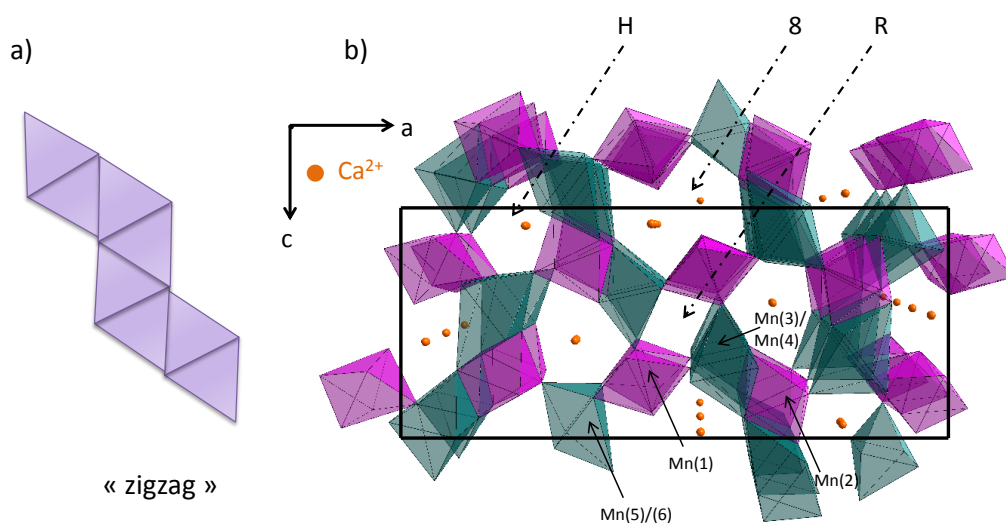


Figure I.4.6 : a) Enchaînement des triples chaînes formant un zigzag b) représentation structurale de l'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  les octaèdres  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}\text{O}_6$  sont en violet et les octaèdres  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}\text{O}_6$  sont en vert.

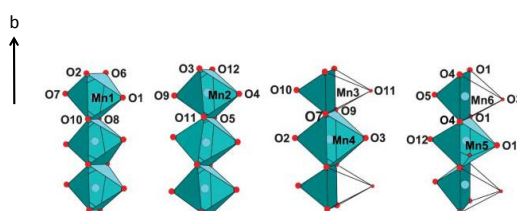


Figure I.4.7 : Hypothèse structurale où les ions  $\text{Mn}^{4+}$  sont en site octaédrique et les ions  $\text{Mn}^{3+}$  sont à la fois en site pyramide à base carrée et en site octaédrique [104].

Tableau I.4.5: Positions des différents atomes de l'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  <sup>[104]</sup>.

Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z	Taux occupation
Ca(1)	8d	0,1903(5)	0,211(3)	0,0705(9)	0,5
Ca(2)	8d	0,0449(4)	-0,004(3)	0,5618(10)	0,5
Mn(1)	8d	0,4388(2)	0,4926(1)	0,7291(4)	1
Mn(2)	8d	0,18316(20)	0,4905(16)	0,7065(4)	1
Mn(3)	4c	0,5814(4)	$\frac{3}{4}$	0,6154(10)	1
Mn(4)	4c	0,5752(4)	$\frac{1}{4}$	0,6328(10)	1
Mn(5)	4c	0,3186(5)	$\frac{1}{4}$	0,8956(10)	1
Mn(6)	4c	0,3138(5)	$\frac{3}{4}$	0,9048(9)	1
O6	4c	0,0466(12)	$\frac{1}{4}$	-0,611(3)	1
O7	8d	0,0260(6)	0,530(4)	-0,1678(13)	1
O8	4c	0,4625(13)	$\frac{1}{4}$	-0,164(2)	1
O9	8d	0,1385(6)	0,535(4)	-0,1090(12)	1
O10	4c	0,4148(11)	$\frac{1}{4}$	-0,398(3)	1
O11	4c	0,3706(13)	$\frac{1}{4}$	-0,872(3)	1
O12	4c	0,2302(13)	$\frac{1}{4}$	0,757(3)	1

## I.4.2 Propriétés redox des systèmes Ca-Mn-O

Ayant mis en exergue l'influence de nombreux paramètres sur les propriétés redox, dans cette partie, nous essaierons autant que faire se peut, de confronter les résultats de la littérature dont les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions (cf. Annexe A).

### I.4.2.1 Propriétés redox des oxydes stabilisant 100% de $\text{Mn}^{4+}$

#### I.4.2.1.a La perovskite $\text{CaMnO}_3$

L'oxyde  $\text{CaMnO}_3$  a été testé en tant que réducteur de  $\text{NO}_x$  dès les années 70 <sup>[106],[107]</sup>. Par la suite, les travaux réalisés dans les années 80 sous atmosphère réductrice ont montré la réduction totale de la perovskite  $\text{CaMnO}_3$  en  $\text{CaMn}^{2+}\text{O}_2$  qui cristallise dans une maille de type NaCl, soit de formule  $\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}$  <sup>[86],[87],[74]</sup>. Un intermédiaire de composition  $\text{CaMn}^{3+}\text{O}_{2,5}$  (soit  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_5$ ) a pu être mis en évidence durant la réaction de réduction topotactique de  $\text{CaMnO}_3$  <sup>[86]</sup>. Sa structure est de type perovskite lacunaire en oxygène <sup>[14],[87]</sup> comme le composé  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  <sup>87,88</sup>. Tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$  sont en site pyramidal à base carrée partageant leurs sommets. La réduction totale de la perovskite en passant par une phase intermédiaire  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  nécessite une forte diffusion de l'oxygène dans la mesure où la composition totalement réduite  $\text{CaMnO}_2$  cristallise dans une structure de type NaCl où tous les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont au cœur des octaèdres à arêtes communes. Notons que la réduction  $\text{CaMnO}_3 \rightarrow \text{CaMnO}_{2,5} \rightarrow \text{CaMnO}_2$  est réversible <sup>[86]</sup>.

Sur la base de ces travaux Varela *et al.* <sup>[17]</sup> ont étudié les relations structurales topotactiques entre l'oxyde  $\text{CaMnO}_{2,96}$  et le composé réduit  $\text{CaMnO}_2$ . Les propriétés redox de l'oxyde  $\text{CaMnO}_{2,96}$  sont présentées à la Figure I.4.8 (analyse thermogravimétrique (ATG) effectuée avec une rampe de 6°C/min, gaz réducteur : 0,3 bar  $\text{H}_2$ /0,2 bar He, gaz oxydant sous  $\text{O}_2$ ). Dans ces conditions

expérimentales, l'oxyde  $\text{CaMnO}_{2,96}$  se réduit entre 400°C et 700°C. Ces températures de réduction sont plus élevées que celles mentionnées par les précédents auteurs (selon Poeppelmeier *et al.* [87] la réduction de  $\text{CaMnO}_3$ , s'effectue entre 300°C et 620°C), cet écart pouvant provenir des conditions expérimentales qui diffèrent. La perte de masse associée est de 11% et correspond à 0,96 oxygène échangés par manganèse. Le composé réduit qui cristallise dans une maille cubique de type NaCl, est noté R- $\text{CaMnO}_2$  sur la Figure I.4.8. Dans ce cas, sans la dérivée de l'ATG, il est difficile de voir les deux étapes de réduction, où la première étape correspondrait à la réduction de  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{CaMnO}_3$ ) en  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ) et la seconde étape correspondrait à la réduction de  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{CaMnO}_2$ ) comme l'ont montré Poeppelmeier *et al.* [87]. La réoxydation par ATG du composé réduit, associée à un échange de 0,96 oxygène par manganèse s'effectue entre 580°C et 800°C. Cet oxyde réoxydé est noté O- $\text{CaMnO}_{2,96}$  sur la Figure I.4.8.

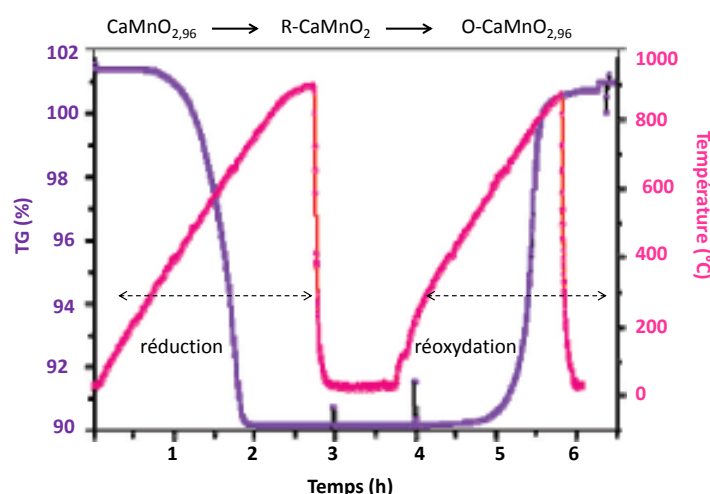


Figure I.4.8 : ATG sous  $\text{N}_2$  (0,2 bar)/ $\text{H}_2$  (0,3 bar) puis sous oxygène de la perovskite  $\text{CaMnO}_{2,96}$  [17].

L'étude menée par diffraction des rayons X et des neutrons suggère qu'au sein du composé réduit par ATG, soit l'oxyde de formule  $\text{CaMnO}_2$ , les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont localisés statistiquement. Les analyses microstructurales effectuées par diffraction électronique en champ sombre permettent d'identifier une distorsion rhomboédrique de la structure NaCl avec un paramètre de maille  $a_R = \sqrt{2}a(\text{NaCl})$ . Celle-ci est induite par un arrangement Ca/Mn particulier au sein de nano clusters ordonnés dans la matrice NaCl. En effet, la caractérisation structurale par microscopie électronique montre clairement la présence de légers domaines ordonnés. Il en est de même pour l'oxyde  $\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$  que les auteurs ont obtenu par calcination des oxydes CaO et MnO sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) à 1000°C (noté S- $\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ ). Ainsi, l'ordre cationique ne semble pas provenir de la réduction topotactique mais être inhérent à la structure  $\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}$ .

Varela *et al.* [17] se sont intéressés à l'impact de la morphologie sur le cyclage redox (cf. clichés de microscopie présentés à Figure I.4.9. La microstructure de  $\text{CaMnO}_{2,96}$  (Figure I.4.9.a) se caractérise par des particules de forme arrondie assemblées les unes aux autres par des cous de frittage. La morphologie du composé R- $\text{CaMnO}_2$  (obtenu par réduction par ATG) change de façon drastique : les particules formées sont des plaquettes hexagonales agrégées (Figure I.4.9.b). La morphologie du composé réduit est maintenue à la réoxydation (Figure I.4.9.c) dont chaque grain est formé de petites cristallites, d'après les auteurs. La Figure I.4.9.d présente le composé S-



$\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$  (obtenu par calcination des oxyde  $\text{CaO}$  et  $\text{MnO}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) à  $1000^\circ\text{C}$ ). La morphologie de ce composé de formule  $\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$  est considérée comme l'association de petits cubes tronqués formant ainsi une pseudo sphère. La morphologie du composé réduit est maintenue à la réoxydation  $\text{O}-\text{Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_{2,96}$  (Figure I.4.9.e). La caractérisation des échantillons réoxydés montre une microstructure ayant des micro-domaines similaires à la composition de départ  $\text{CaMnO}_{2,96}$ . Ce changement de morphologie après un cyclage redox pourrait moduler la réactivité du composé lors d'une seconde réduction par exemple. Les auteurs n'ont réalisés qu'un seul cycle (réduction-oxydation).

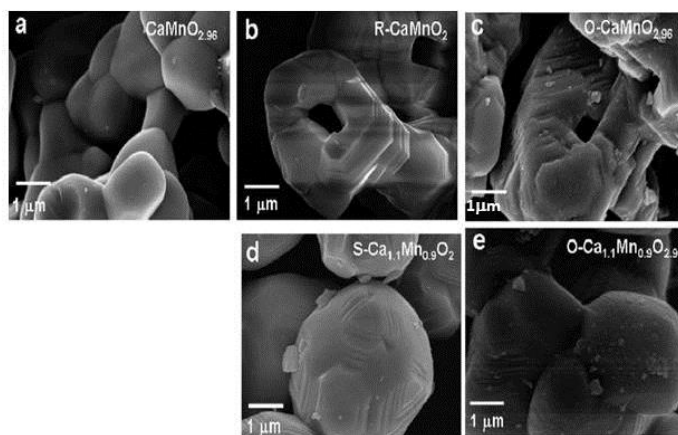


Figure I.4.9: Clichés correspondants au processus de réduction-oxydation des oxydes: (a)  $\text{CaMnO}_{2,96}$ , (b)  $\text{R-CaMnO}_2$  (c)  $\text{O-CaMnO}_{2,96}$ , clichés correspondants à (d) l'oxyde réduit par recuit réducteur post synthèse  $\text{S-Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$  et (e) le produit réoxydé  $\text{O-Ca}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_{2,96}$ .

Notons que différents flux de gaz (sous ( $\text{He}/\text{NH}_3$  (5%),  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ <sup>[87]</sup>) ont été testés pour la réduction de la perovskite et le mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10%) permet d'obtenir les plus basses températures de réduction<sup>[87]</sup>.

#### I.4.2.1.b Le composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

Les travaux d' Horowitz *et al.*<sup>[89]</sup> sur les propriétés de réductibilité et électrochimiques de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_8$  ont fait l'objet d'un brevet. La réduction du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  évaluée par ATG sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (10%), (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) démarre à  $400^\circ\text{C}$  et se termine à  $580^\circ\text{C}$  dans ces conditions. Le composé totalement réduit cristallise dans une maille de type  $\text{NaCl}$  de formule  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$ . Un oxygène par manganèse est échangé lors de cette réduction. L'allure de la courbe d'ATG semble montrer deux étapes de réductions. Les auteurs ne décrivent pas ces étapes. Nous attacherons à les identifier lors de nos travaux.



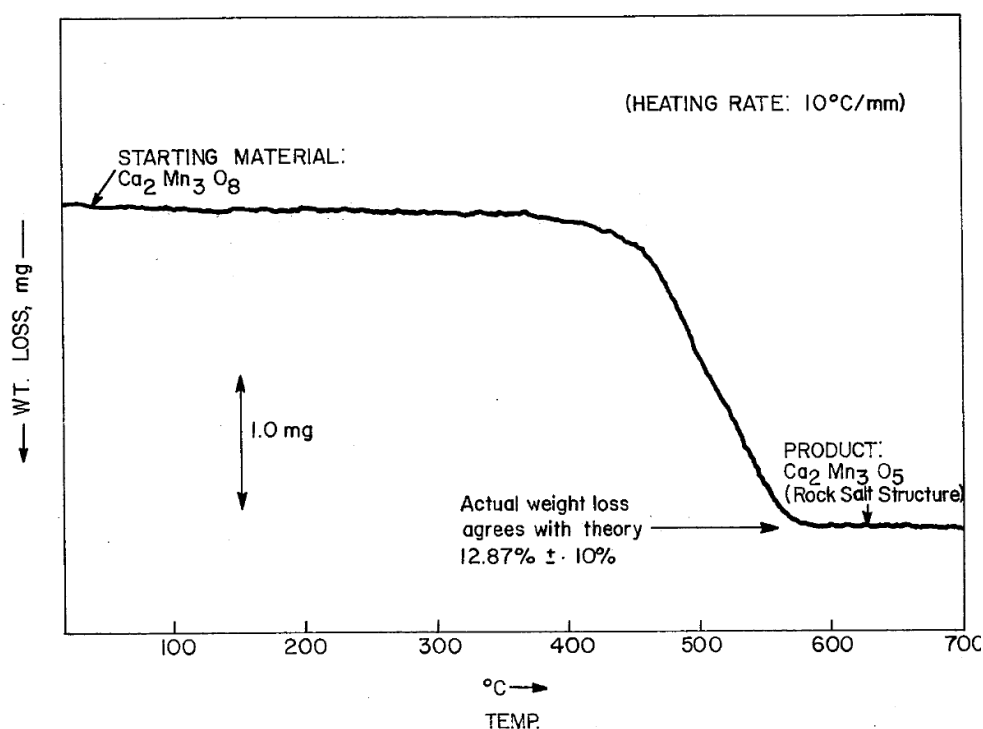


Figure 1.4.10 : ATG sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (5%) du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  [89].

Plus récemment, John Di-Yi *et al.* annoncent que la phase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  permet de convertir 50 % de  $\text{H}_2$  dans la réaction de combustion de l'hydrogène mise en œuvre dans le procédé de reformage catalytique [108].

Dès les premières études établies par l'équipe de Longo *et al.*, les auteurs ont testé les propriétés électrocatalytiques des compositions  $\text{CaMnO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  qui semblaient montrer une future utilisation en tant que cathode [75]. C'est ainsi que 30 ans plus tard, des équipes chinoises ont alors repris le travail et ont analysé les propriétés de ces matériaux [109]. Il semblerait que les compositions issues du système  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  pourraient être utilisées en tant que composites alternatifs aux traditionnels catalyseurs  $\text{Pt}/\text{C}$  et l'on pourrait trouver de potentielles applications dans les piles à combustible [110]. En effet, leur densité de courant et leur nombre d'électrons de transfert s'avèrent comparables au catalyseur commercial.

Nous comprenons que toutes ces compositions issues du diagramme de phase de Horowitz *et al.* [74] attirent l'attention des chercheurs pour des applications diverses depuis une dizaine d'années.

#### 1.4.2.2 Propriétés de réductibilité de l'oxyde $\text{CaMn}_2\text{O}_4$

Aucune étude redox par ATG ou  $\text{H}_2$ -TPR n'est recensée dans la littérature pour le composé  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . Pour ce faire nous avons réalisé une ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) sur 20 mg de produit environ, avec un débit de gaz de  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et une rampe de température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette étude nous permettra de comparer à valence égale du manganèse dans  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , l'influence de  $\text{Ca}^{2+}$  et de la structure sur les températures de réduction.

L'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a été obtenu par décomposition thermique du carbonate de calcium  $\text{MnCO}_3$  à  $500^\circ\text{C}$  sous air (surface spécifique  $10\text{m}^2/\text{g}$ ). L'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  a été synthétisé par autocombustion (Glycine Nitrate Process (cf Chapitre III.3.1 et Annexe C) et les cendres sont recuites

12 heures à 1000°C (surface spécifique de 3m<sup>2</sup>/g). Les deux ATG réalisées dans les mêmes conditions sont présentées à la Figure I.4.11.

Le composé Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se réduit complètement en MnO *via* l'échange de 0,5 oxygène par Mn avec deux étapes de réduction entre 250°C et 550°C. Sur la base des observations faites au paragraphe I.2.3.1, la première étape de réduction est attribuée à la réduction de l'oxyde Mn<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Mn<sup>2,66+</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Rappelons que la Bixbyte Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallise dans une maille cubique, de groupe d'espace Ia $\bar{3}$  avec deux sites du Mn différents (25 % et 75% d'occupation de ces 2 sites). Les ions Mn(1) sont en site 8e octaédrique avec six distances équivalentes Mn(1)-O de 2,003 Å tandis que les ions Mn(2) sont en site 24d prismatique avec quatre distances Mn(2)-O équatoriales variant 1,897 Å à 1,987 Å et deux distances apicales Mn(2)-O à 2,242 Å. Notre hypothèse serait que durant la première étape de réduction 50% des ions Mn(2) se réduiraient en Mn<sup>2+</sup> afin de stabiliser un composé intermédiaire Mn<sub>1</sub><sup>2+</sup>Mn<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub> puisque ces derniers semblent être dans un environnement prismatique ou octaédrique plus distordu, les distances Mn-O, très longues permettant d'envisager des oxygènes très labiles. La seconde étape de réduction serait attribuée à la réduction de Mn<sub>1</sub><sup>2+</sup>Mn<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub> en Mn<sup>2+</sup>O. La réduction de l'oxyde CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (courbe en bleu) s'effectue à plus haute température que l'oxyde Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit entre 500°C et 700°C. La réaction est totale en une étape ou deux étapes quasi concomitantes (un épaulement est observable à gauche de la dérivée première) et s'accompagne comme attendu d'un échange de 0,5 oxygène par manganèse. La phase réduite cristallise dans une maille cubique de type NaCl de formule Ca<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,66</sub>O. Dans le cas de CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> les octaèdres MnO<sub>6</sub> sont également très distordus avec six distances très différentes, dont deux très longues (où les oxygènes sont plus labiles) de 1,907 Å, 1,912 Å, 1,945 Å, 1,951 Å, 2,347 Å et 2,444 Å. Cependant la réduction de ce dernier s'effectue à plus haute température en raison de la présence de calcium créant des liaisons très ioniques et conduisant ainsi par effet antagoniste à des liaisons Mn-O plus covalentes. La structure de ces composés est bien différente mais l'enchaînement MnO<sub>6</sub> des octaèdres se fait par les arêtes dans les deux cas.

Ainsi cette étude comparant deux oxydes stabilisant 100% de Mn<sup>3+</sup> permet de montrer à la fois l'influence de la structure sur les propriétés redox mais aussi l'impact de Ca<sup>2+</sup> créant des liaisons très ioniques permettant ainsi d'accroître la covalence de la liaison Mn-O, ce qui a pour effet de décaler la réduction vers les hautes températures. Compte tenu des hautes températures de réduction évaluées pour l'oxyde CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par rapport aux oxydes présentés précédemment et à la faible quantité d'oxygène échangé par manganèse durant la réduction de ce dernier, ce composé ne sera pas étudié dans les chapitres suivants.

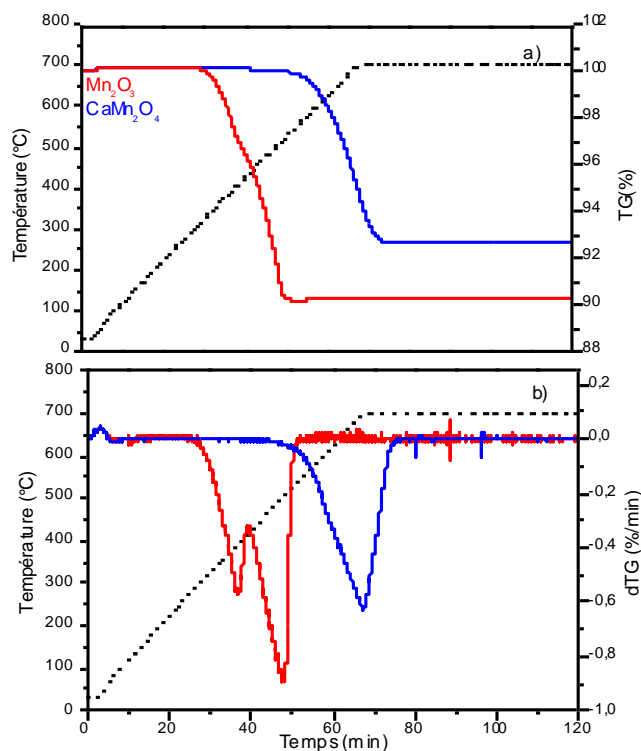


Figure 1.4.11 : a) ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2(5\%)$  des composés  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (courbe bleue) et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (courbe rouge) et b) courbes des dérivées premières (dTG).

De plus, il est intéressant de noter l'intérêt qu'a suscité  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  en photo et électro-catalyse, les auteurs rapportant en effet que l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  utilisé en tant que photo-catalyseur assure la décomposition à 16% d'un colorant azoïque orange sous irradiation lumineuse pendant deux heures. Ainsi cet oxyde complexe de manganèse possède une activité photocatalytique proche de celle du  $\text{TiO}_2$  <sup>[111]</sup>.

Les particules de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  ont été rapportées comme mimant les photosystèmes biologiques complexes de type II (photosynthèse) pouvant être actives pour catalyser la réaction d'oxydation de l'eau selon l'équation suivante  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  <sup>[112]</sup>. Ainsi, de nombreuses compositions ont été testées pour la réaction d'oxydation de l'eau et ces dernières semblent avoir de grandes perspectives <sup>[113]</sup>.

#### 1.4.2.3 Propriétés de réductibilité des oxydes à valence mixtes: $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ et $\text{CaMn}_4\text{O}_8$

Horowitz *et al.* <sup>[114]</sup> ont réalisé les ATG sous  $\text{He}/\text{H}_2(10\%)$ , les rampes de températures ainsi que le débit de gaz ne sont pas mentionnés. Le composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  ( $\text{Mn}^{3,33+}$ ) commence à se réduire dès 400°C jusqu'à atteindre la composition  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  (avec 0,66 oxygène échangé par manganèse) à 700°C (Figure 1.4.12). Comme attendu, ce composé cristallise dans une maille cubique de type NaCl. L'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{3,5+}$ ) commence à se réduire dès 250°C jusqu'à atteindre la composition  $\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}$  de type NaCl (avec 0,75 oxygène échangé par manganèse) à 550°C (Figure 1.4.12). Les deux composés oxydés cristallisent dans des réseaux à tunnels où les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont connectés à la fois par les arêtes et les sommets. Les auteurs n'expliquent pas cette différence de température de réduction entre ces deux composés, ni les étapes de réduction. Il semblerait que la réduction des composés s'effectue en deux étapes à la vue des allures des courbes. La différence

structurale entre ces deux composés qui ne réside pas dans la dimensionnalité mais dans la taille des tunnels et la nature des chaînes d'octaèdres (cf. paragraphes I.4.1.3.a et I.4.1.3.b) pourraient être à l'origine des températures de réduction plus ou moins basses. Les plus grands tunnels présents pour l'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  pourraient favoriser le passage des gaz réducteurs et réduire plus rapidement le manganèse. Les différents polyèdres de coordination dans la structure  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  qui peuvent être décrits avec une coordinence de 5+1 pourraient également être à l'origine de ce décalage des températures de réduction par rapport à l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ , la très longue distance à 2,735 Å rendant l'oxygène particulièrement labile. De plus, la quantité de  $\text{Mn}^{3+}$  étant supérieure dans le cas de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  pourrait favoriser la stabilité de ce dernier dans ces conditions réductrices. En effet, au-delà de la structure modulée nous avons remarqué que l'ajout du  $\text{Ca}^{2+}$  créant des liaisons très ioniques décale la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  vers les hautes températures. Les compositions à tunnels peuvent être décrite avec la formule suivante  $\text{Ca}_x\text{MnO}_2$  avec  $\text{CaMn}_2\text{O}_4=\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaMn}_3\text{O}_6=\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_2$  et  $\text{CaMn}_4\text{O}_8=\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_2$ . Nous remarquons que plus le taux de  $\text{Ca}^{2+}$  est important plus les températures de réduction sont élevées, cela est à corrélérer avec le fait que plus le taux de  $\text{Ca}^{2+}$  est important plus le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  est important.

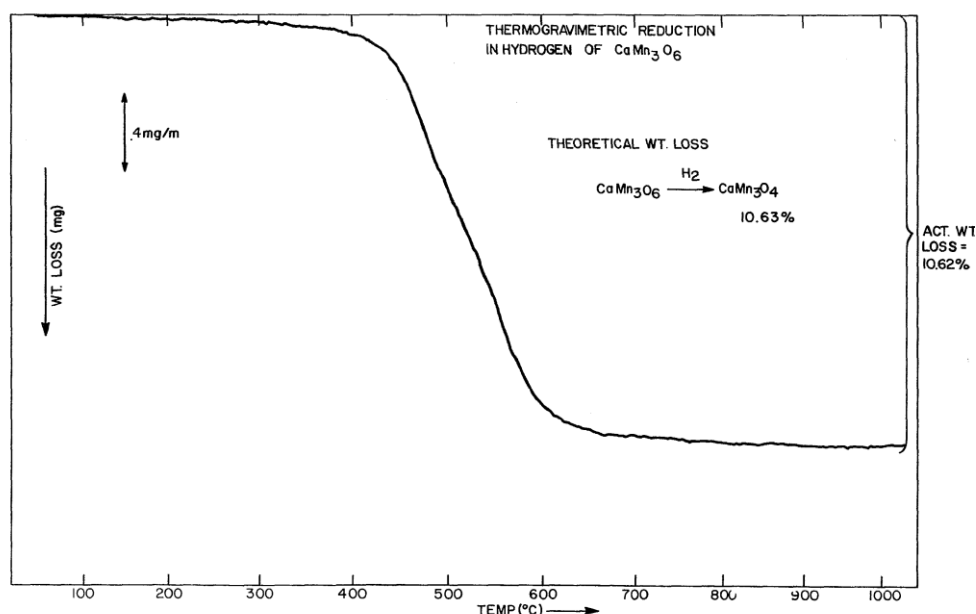


Figure I.4.12 : ATG sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (10%) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  [114]

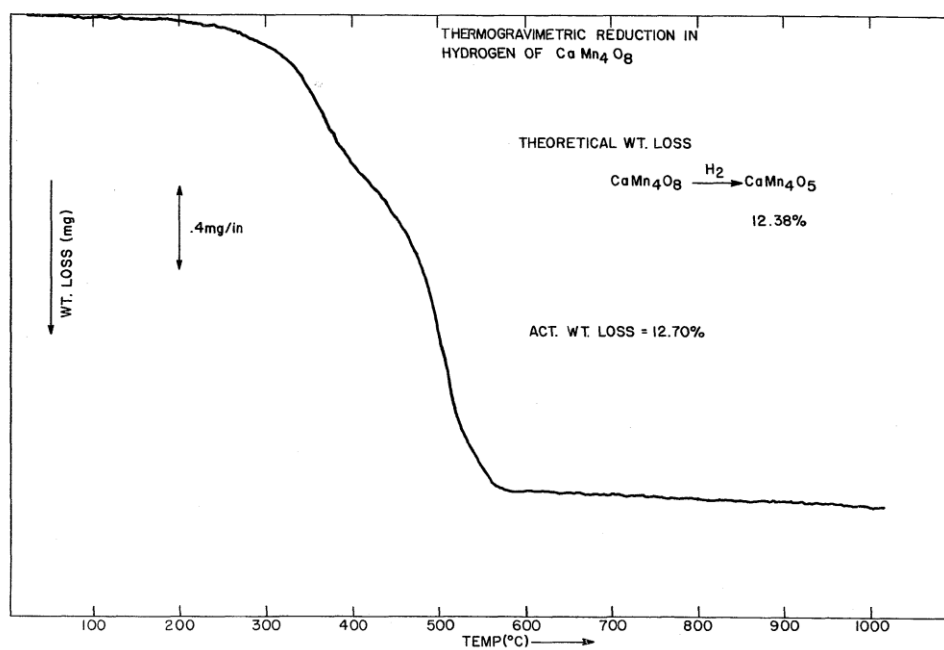


Figure I.4.13 : ATG sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (10%) de l'oxyde  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  <sup>[114]</sup>.

## I.5 Conclusion

Nous avons montré que les oxydes binaires à base de manganèse  $\text{MnO}_x$  sont stabilisés dans un large panel de structures et sont étudiés en tant que matériaux pouvant stocker de l'oxygène (tampons d'oxygène). Durant la réduction de l'oxyde  $\text{MnO}_2$ , un oxygène par manganèse est échangé<sup>[24]</sup> ce qui permet de concurrencer la cérine, actuellement utilisée dans les pots catalytiques<sup>[1]</sup>. La structure cristalline, la surface spécifique, la morphologie et enfin des conditions expérimentales lors de l'évaluation des cycles de réduction-réoxydation ont une influence sur les températures de réduction. On comprend donc qu'en fonction des voies de synthèse qui permettent de moduler les surfaces spécifiques des matériaux, il est possible d'observer des températures de réduction bien différentes pour une même composition. La stabilité thermique des oxydes  $\text{MnO}_2$  (100% de  $\text{Mn}^{4+}$ ) reste faible puisqu'elle est d'environ 500°C à l'air. De plus, nous avons vu lors de la ré-oxydation du composé  $\text{MnO}$ , qu'il était très difficile de stabiliser 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ . Compte tenu des nombreuses études déjà effectuées et de la difficulté à stabiliser  $\text{Mn}^{4+}$  à haute température avec ces derniers, sur la base de ces constats notre étude s'est donc focalisée sur des systèmes plus originaux permettant de stabiliser les ions  $\text{Mn}^{4+}$  à plus haute température en rendant la liaison Mn-O plus covalente. Nous essaierons d'obtenir des matériaux pouvant être cyclés avec un échange d'oxygène équivalent lors de la réduction et de la réoxydation.

Au sein du diagramme de phase établi par Horowitz et al.<sup>[74]</sup> différentes compositions et structures ont attiré notre attention. La perovskite  $\text{CaMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) est stable au-delà de 1000°C sous air et le composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) est stable jusqu'à environ 800°C sous air. Pour une même valence du manganèse ( $\text{Mn}^{3+}$ ) entre  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , l'ajout du calcium a permis de moduler la structure et la stabilité thermique est ainsi accrue jusqu'à 1425°C à l'air contre 890°C pour l'oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Le choix stratégique d'associer un cation divalent tel que le calcium dans un oxyde de manganèse s'avère adéquat.

Dans cette série de composés retenus pour notre étude ( $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  et  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$ ), leurs caractérisations structurales rapportées dans la littérature permettent de mettre en évidence des réseaux de dimensionnalités variées (2D et 3D) avec une connectivité des polyèdres de coordination différente. Les propriétés redox de ces composés ont pu être comparées avec les mêmes conditions expérimentales dans la mesure du possible.

Compte tenu de cet état de l'art où nous avons pu mettre en évidence que beaucoup de paramètres influencent les températures de réduction de ces compositions, nous nous appuierons délibérément sur l'influence de la structure cristalline (connectivité des polyèdres de coordination et dimensionnalité) et des conditions expérimentales compte tenu que les matériaux élaborés dans le cadre de cette thèse présentent une faible surface spécifique, donc peu d'influence.

Quelles que soient les structures, les valences du manganèse des phases oxydées ou encore la dimensionnalité de ces réseaux, tous les oxydes issus du diagramme de phase Ca-Mn-O<sup>[74]</sup> se réduisent en  $\text{Mn}^{2+}$  à des températures comprises entre 250°C et 700°C et cristallisent dans une solution solide de formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  de type NaCl. Les températures de réduction évoluent selon la structure des composés. Ainsi, nous avons remarqué que plus le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  est important plus la réduction se fait à haute température. Il faut retenir que la structure et la taille des tunnels devrait impacter ces températures de réduction.

Il semblerait que dans les réseaux 3D à tunnel, le composé  $\text{CaMn}_4\text{O}_8$  présente les températures de réduction les plus basses. Cela peut être expliqué par les différents polyèdres de coordination présents dans cette structure mais aussi par la taille des tunnels qui sont plus grands

que dans les autres compositions. Le nombre d'oxygènes échangés lors la réduction des composés varie de 0,5 à 1 oxygène par manganèse selon la composition, ce qui peut concurrencer la cérine où au maximum 0,5 oxygène par manganèse sont échangés.

Les températures de réduction semblent très convenables pour l'application visée. La réoxydation des compositions détaillées dans ce chapitre n'a été relevée dans la littérature que pour la perovskite  $\text{CaMnO}_3$ . Notre étude se basera ainsi sur ces premiers résultats et nous permettra d'étudier les cyclages redox de différentes compositions.

Sur la base de cette étude bibliographique, nous avons choisi de travailler sur deux composés, soit l'oxyde bidimensionnel  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (100% de  $\text{Mn}^{4+}$ ) et l'oxyde tridimensionnel  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  ( $\text{Mn}^{3,33+}$ ) afin d'étudier leurs aptitudes aux cyclages. Ces deux compositions constitueront une référence pour étudier par la suite, l'influence de la composition chimique (substitution de cations divalents <sup>[115]</sup> ou trivalents <sup>[116]</sup> aux composés de référence) sur les propriétés structurales mais aussi du point de vue des échanges redox.

### Références

- [1] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catalysis Today* **1999**, 50, 553–367.
- [2] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews Science and Engineering* **1996**, 38, 439–520.
- [3] S. Hull, S. T. Norberg, I. Ahmed, S. G. Eriksson, D. Marrocchelli, P. a. Madden, *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, 2815–2821.
- [4] H. Yao, Y. Yao, *Journal of Catalysis* **1984**, 86, 254–265.
- [5] A. Jones, B. Mc Nicol, M. Dekker, in *Chemical Industries Series* (Ed.: M. Dekker), **1986**, pp. 208–211.
- [6] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* **2003**, 77, 407–417.
- [7] H. Bärnichausen, G. Schiller, *Journal of The Less-Common Metals* **1985**, 110, 385–390.
- [8] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Reviews* **1999**, 50, 285–298.
- [9] H. Shinjoh, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 408-412, 1061–1064.
- [10] R. G. Rao, G. B. Mishra, *Bulletin of the Catalysis Society of India* **2003**, 2, 122–134.
- [11] H. Y. Chen, H. L. Chang, *Johnson Matthey Technologies Review* **2015**, 59, 64–67.
- [12] S. L. Suib, *Account of Chemical research* **2008**, 41, 479–487.
- [13] J. Chen, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 699–728.
- [14] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, B. Yelon, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 79, 71–79.
- [15] H. Yamaguchi, A. Yamada, U. Hiromoto, *Physical Review B* **1998**, 58, 8–11.
- [16] G. King, P. M. Woodward, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 5785.
- [17] A. Varela, S. de Dios, M. Parras, M. Hernando, M. T. Fernández-Díaz, A. R. Landa-Cánovas, J. M. González-Calbet, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 8660–8668.
- [18] S. Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, G. U. Kulkarni, *Material Research Bulletin* **1998**, 33, 1185–1194.
- [19] H. Jahn, E. Teller, *Proceedings of The Royal Society of London* **1937**, 161, 220–235.
- [20] C. Autret, Etude de Perovskites de Manganèse (et Structures Dérivées) à Propriétés de Magnétorésistance Colossale, Thèse de l'Université de Caen, **1992**.
- [21] J. H. Van Vleck, *The Journal of Chemical Physics* **1939**, 7, 72.



- [22] J. Töpfer, J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, 130, 117–128.
- [23] X. Shen, Y. Ding, J. Liu, K. Laubernds, R. P. Zerger, M. Polverejan, Y. Son, M. Aindow, S. L. Suib, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 5327–5335.
- [24] Y. Chang, J. G. Mc Carty, *Catalysis Today* **1996**, 30, 163–170.
- [25] Y. Kondrashev, A. . Zaslavskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seria Fizicheskaya* **1951**, 15, 179–186.
- [26] W. Baur, *Acta Crystallographica* **1976**, B32, 2200–2204.
- [27] A. Byström, *Acta Chemica Scandinavica* **1949**, 3, 163–173.
- [28] A. Byström, A. M. Byström, *Acta Crystallographica* **1950**, 3, 146–154.
- [29] S. Devaraj, N. Munichandraiah, *The Journal of Physical Chemistry* **2008**, 112, 4406–4417.
- [30] Y. Chabre, J. Parmetier, *Progress in Solid State Chemistry* **1997**, 23, 1–130.
- [31] M. Tackeray, *Progress in Solid State Chemistry* **1997**, 25, 1–71.
- [32] T. Moore, M. Ellis, P. Selwood, *Journal of American Ceramics Society* **1950**, 72, 856–866.
- [33] C. Hunter, P. O. Box, *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 39, 142–147.
- [34] D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *Journal of American Ceramics Society* **2010**, 3, 11467–11469.
- [35] J. E. Greedan, N. P. Raju, A. S. Wills, C. Morin, S. M. Shaw, *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 3058–3067.
- [36] B. D. Desai, J. . Fernandez, V. . Dalal Kamat, *journal of powder sources* **1985**, 16, 1–43.
- [37] C. Fouassier, C. Delmas, P. Hagenmuller, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1975**, 10, 443–449.
- [38] S. Geller, J. . Cape, R. . Grant, G. . Espinosa, *Physics Letters A* **1967**, 24, 369–370.
- [39] S. Geller, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1971**, 27, 821–828.
- [40] W. He, Y. Zhang, X. Zhang, H. Wang, H. Yan, *Journal of Crystal Growth* **2003**, 252, 285–288.
- [41] O. Bricker, *The American Mineralogist* **1965**, 50, 1296–1354.
- [42] R. Collongues, *La Non Stoechiométrie*, **1971**.
- [43] S. H. Kim, B. J. Choi, G. H. Lee, B. Kim, *Journal of the Korean Physical Society* **2005**, 46, 941–944.

- [44] H. C. Genuino, S. Dharmarathna, E. C. Njagi, M. C. Mei, S. L. Suib, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 12066–12078.
- [45] S. L. Suib, *Porous Metals and Metal Oxides*, Elsevier Ltd., **2013**.
- [46] C. Laberty, P. Alphonse, A. M. Duprat, A. Rousset, *Thermochimica Acta* **1997**, 306, 51–59.
- [47] S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, Y. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 5307–5315.
- [48] R. Xu, X. Wang, D. Wang, K. Zhou, Y. Li, *Journal of Catalysis* **2006**, 237, 426–430.
- [49] Y. Peng, H. Chang, Y. Dai, J. Li, *Procedia Environmental Sciences* **2013**, 18, 384–390.
- [50] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, *Catalysis Science and Technology* **2015**, 5, 2305–2313.
- [51] E. R. Stobbe, B. A. De Boer, J. W. Geus, *Catalysis Today* **1999**, 47, 161–167.
- [52] F. Wang, H. Dai, J. Deng, G. Bai, K. Ji, Y. Liu, *Environmental Science and Technology* **2012**, 46, 4034–4041.
- [53] F. Kapteijn, L. Smgoredjo, A. Andreml, *Applied Catalysis B3* **1994**, 3, 173–189.
- [54] D. Brish, J. Post, *American Mineralogist* **1989**, 74, 177–186.
- [55] S. Fritsch, A. Navrotsky, *Journal of American Ceramics Society* **1996**, 79, 1761–1768.
- [56] S. Goldsztaub, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **n.d.**, 196, 280–283.
- [57] A. Was, L. Gerward, J. S. Olsen, E. Talik, *Physical Review B* **1999**, 60, 651–656.
- [58] L. Nádherný, O. Jankovský, Z. Sofer, J. Leitner, C. Martin, D. Sedmidubský, *Journal of the European Ceramic Society* **2015**, 35, 555–560.
- [59] P. V Riboud, A. Muan, *Journal of American Ceramic Society* **1963**, 1, 33–36.
- [60] K. S. Irani, A. P. B. Sinha, A. B. Biswas, *The Journal of Physical Chemistry and Solids* **1962**, 23, 711–727.
- [61] P. Porta, M. Valigi, *Journal of Solid State Chemistry* **1973**, 347, 344–347.
- [62] Y. Miyai, T. Hmno, T. Li, I. Ion-sieve, I. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 130, 1–7.
- [63] N. Valverde-Diez, D. Grande Fernandez, *Solid State Ionics* **1988**, 30, 1697–1700.
- [64] A. Lecerf, *Compte rendu de l'académie des sciences* **1974**, c, 879–882.
- [65] A. D. Wadsley, *Acta Crystallographica* **1955**, 8, 165–172.

- [66] Menaka, S. L. Samal, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 8566–8573.
- [67] B. L. Chamberlandt, A. W. Sleight, J. F. Weiher, *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1, 512–514.
- [68] T. Yamanaka, A. Uchida, Y. Nakamoto, *American Mineralogist* **2008**, 93, 1874–1881.
- [69] G. B. Ansell, M. A. Modrick, J. Longo, K. Poeppelmeier, H. Horowitz, *Acta Crystallographica Section B Crystal Structure Communications* **1982**, 38, 1795–1797.
- [70] H. Oswald, W. Feitknecht, M. Wampetich, *Nature* **1965**, 207, 72–73.
- [71] J. Hadermann, A. M. Abakumov, L. J. Gillie, C. Martin, M. Hervieu, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 5530–5536.
- [72] L. J. Gillie, J. Hadermann, O. Pérez, C. Martin, M. Hervieu, E. Suard, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, 3383–3391.
- [73] C. Press/Taylor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st Edition, **2011**.
- [74] H. Horowitz, J. Longo, *Material Research Bulletin* **1978**, 13, 1359–1369.
- [75] H. Horowitz, Clark, J. Longo, *Brevet US4101716A*, **1978**.
- [76] K. R. Poeppelmeier, H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Journal of The Less-Common Metals* **1986**, 116, 219–227.
- [77] S. Geller, *Acta Crystallographica* **1957**, 10, 243–248.
- [78] W. Paszkowicz, J. Piętosza, S. M. Woodley, P. a. Dłużewski, M. Kozłowski, C. Martin, *Powder Diffraction* **2010**, 25, 46–59.
- [79] E. Bakken, J. Boerigoates, T. Grande, B. Hovde, T. Norby, L. Rormark, R. Stevens, S. Stolen, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2261–2267.
- [80] E. I. Leonidova, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, V. L. Kozhevnikov, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, 15, 1071–1075.
- [81] J. Du, T. Zhang, F. Cheng, W. Chu, Z. Wu, J. Chen, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 9106–9114.
- [82] E. Bakken, T. Norby, S. Stolen, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 217–223.
- [83] M. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M. R. Nunes, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, 3, 915–921.
- [84] A. Reller, J. Thoomas, D. Jefferson, M. Uppal, *Proceedings-of-The-Royal-Society-of-London* **1984**, 394, 223.
- [85] A. Reller, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, M. K. Uppal, *Journal Of Physical Chemistry* **1983**, 87, 913–914.

- [86] A. Reller, H. R. Oswald, *Thermochimica Acta* **1985**, 83, 121–124.
- [87] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. . Longo, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 44, 89–98.
- [88] Y. Park, M. Doeff, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 893–900.
- [89] H. Horowitz, J. Longo, *Brevet US49049790*, **1977**.
- [90] C. Gaudefroy, G. Ouravsky, F. Permigeat, *Bulletin de la Société Française des Minéraux Cristallins* **1963**, LXXXVI, 359–367.
- [91] G. Lepicard, J. Protas, *Bulletin de la société française des minéraux cristallins* **1966**, LXXXIX, 318–324.
- [92] L. Malavasi, C. Tealdi, G. Flor, M. Amboage, *Physical Review B* **2005**, 71, 174102.
- [93] H. G. Giesber, W. T. Pennington, W. Joseph, *Acta Crystallographica Section C* **2000**, 57, 329–330.
- [94] C. D. Ling, J. J. Neumeier, D. N. Argyriou, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 160, 167–173.
- [95] S. Zouari, L. Ranno, A. Cheikh-Rouhou, O. Isnard, M. Pernet, P. Wolfers, P. Strobel, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 353, 5–11.
- [96] Z. Wang, S. K. Saxena, J. J. Neumeier, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 170, 382–389.
- [97] B. White, J. Souza, C. Chiorescu, J. Neumeier, J. Cohn, *Physical Review B* **2009**, 79, 104427.
- [98] B. D. White, C. a. M. dos Santos, J. a. Souza, K. J. McClellan, J. J. Neumeier, *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 3325–3330.
- [99] A. Fukabori, J. Awaka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *Chemistry Letters* **2008**, 37, 978–979.
- [100] D. C. Arnold, O. Kazakova, G. Audoit, J. M. Tobin, J. S. Kulkarni, S. Nikitenko, M. a Morris, J. D. Holmes, *Chemphyschem : A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2007**, 8, 1694–700.
- [101] W. S. Glaunsinger, H. Horowitz, J. Longo, A. Chang, *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, 35, 187–191.
- [102] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallographica* **1957**, 10, 332–337.
- [103] X. K. Zhang, S. L. Tang, L. Q. Xu, J. J. Yuan, H. J. Yu, H. Shen, Y. M. Xie, *Chemical Physics Letters* **2013**, 570, 118–120.
- [104] N. Barrier, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 386.
- [105] N. Floros, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 162, 34–41.

- [106] R. LeRoy, Clavenna, J. . Longo, H. . Horowitz, *Brevet US4060500*, **1977**.
- [107] S.-C. Park, C. Park, *Brevet US59906958*, **1999**.
- [108] J. Di-Yu Ou, *Brevet US7122496B2*, **2006**.
- [109] J. Du, Y. Pan, T. Zhang, X. Han, F. Cheng, J. Chen, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 15812–15818.
- [110] X. Han, T. Zhang, J. Du, F. Cheng, J. Chen, *Chemical Science* **2013**, 4, 368.
- [111] X.-W. Wu, H.-X. Zhang, X.-J. Liu, X.-G. Zhang, *Chinese Physics Letters* **2011**, 28, 107101–4.
- [112] M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, P. Kurz, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, 49, 2233–7.
- [113] M. M. Najafpour, D. J. Sedigh, *Dalton Transactions* **2013**, 42, 12173–12178.
- [114] H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Brevet US4101716*, **1978**.
- [115] N. Galinsky, A. Mishra, J. Zhang, F. Li, *Applied Energy* **2015**, 3, 1–10.
- [116] T. Yang, M. Croft, A. Ignatov, I. Nowik, R. Cong, M. Greenblatt, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 5876–5886.

***Chapitre 2 : Les systèmes de structure  
lamellaire : l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et ses dérivés  
substitués***



## II.2 Introduction

Dans le diagramme de phase CaO-Mn-O étudié par Horowitz *et al.* <sup>[1]</sup> notre attention s'est portée dans le domaine riche en manganèse ( $x_{\text{MnO}}$  supérieur à 50%). En particulier, l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est l'unique composé à stabiliser 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  dans cette partie du diagramme <sup>[1]</sup>. Sa structure se décrit par l'empilement de feuillets  $[\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2]^-$ , qui dérivent des couches  $\text{MnO}_2$  que l'on retrouve dans les structures de type O3 telles que  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) <sup>[2]</sup> ou P3 de formule  $\text{K}_x\text{MnO}_2$ , matériaux d'électrodes positives utilisés dans les batteries. Ces feuillets  $[\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2]^-$  contiennent 25% de lacunes cationiques et l'espace interfeuille est occupé par les ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

Ce second chapitre est donc focalisé sur les oxydes stabilisant 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ , de structure bidimensionnelle de type  $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  avec  $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ . Afin de moduler les propriétés redox des composés, nous avons travaillé sur l'ionicté de la liaison Mn-O d'après le concept de la liaison antagoniste qui sera détaillé dans ce chapitre.

Dans ce contexte, la première partie sera dédiée à l'étude structurale du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  qui constituera une référence et à l'étude de nouveaux composés où les ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  sont substitués au  $\text{Ca}^{2+}$  afin de moduler les propriétés redox.

Dans une seconde partie, l'impact de ces substitutions sur les propriétés redox sera discuté sur la base de la modulation de l'ionicté de la liaison Mn-O. Les matériaux ont été cyclés et les étapes de réoxydation des phases réduites sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) ont été étudiées par diffraction des rayons X en fonction de la température puisqu'elles n'avaient jamais été rapportées dans la littérature.

Enfin, dans une troisième et dernière partie, la mise en évidence d'espèces intermédiaires lors des étapes de réoxydation nous a amené à substituer un ion trivalent  $\text{Al}^{3+}$  de taille comparable à celle de  $\text{Mn}^{4+}$ . L'étude structurale de ces compositions substituées à l'aluminium sera présentée dans une première étape, puis les propriétés redox de ces phases seront évaluées. Des caractérisations complémentaires afin de déterminer la nature de ces oxydes ont été réalisées.



## II.3 Synthèse : l'autocombustion en voie aqueuse

Dans le cadre de cette thèse plusieurs voies de synthèses ont été testées dont la voie solide et la synthèse par co-précipitation. Les résultats se sont soldés par des échecs (composés multiphasés). Le composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  a été préparé par autocombustion en voie aqueuse.

### II.3.1 Principe de l'autocombustion

Le principe de l'autocombustion repose sur l'auto propagation d'une réaction exothermique initiée par un faible apport énergétique extérieur. La synthèse est fortement tributaire de la nature du combustible, du ratio combustible/comburant (qui impacte la température de flamme), du ratio combustible/métal (qui impacte la chélation).

Le combustible agit en effet non seulement en tant qu'agent réducteur mais aussi en tant qu'agent chélatant.<sup>[3]</sup> La rapidité extrême de la réaction d'autocombustion engendre la préservation de l'homogénéité cationique en solution, régulée par le ratio combustible/métal, dans le solide en fin de réaction. De plus, les gaz formés aux cours de la réaction et dont la nature dépend du combustible et du comburant ne doivent pas être toxiques. La quantité produite peut être un atout pour l'obtention de particules désagrégées et a aussi un impact direct sur la température de flamme (dissipation thermique).

Cette synthèse est une technique plébiscitée pour la synthèse de céramiques, catalyseurs, alliages et nanomatériaux depuis les années 90. Rapportée pour la première fois pour la synthèse de chromites et manganites par Chick *et al.* <sup>[4]</sup> elle est aujourd'hui très utilisée pour la synthèse d'oxydes divisés.<sup>[4-10]</sup> Dans ces voies de synthèse deux réactifs sont essentiels : le comburant et le combustible. Les nitrates métalliques sont de bons comburants en raison de leur capacité à entretenir une combustion (fort pouvoir oxydant) et ils sont très facilement solubles dans l'eau. La nature du combustible impose de répondre aux deux critères suivants : (i) ce doit être un bon agent chélatant afin d'éviter les précipitations sélectives lors de la réaction redox, et (ii) ce doit être un réducteur efficace. Dans la littérature plusieurs candidats sont recensés. Les plus fréquents sont : l'urée, l'acide citrique et la glycine.

### II.3.2 Choix de l'acide citrique

Le choix de l'acide citrique provient de la stabilité thermique du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  qui n'excède pas  $800^\circ\text{C}$  sous air. Au-delà de cette température, il se décompose en deux phases  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{CaMnO}_{3-x}$ . Cette stabilité thermique constitue un point critique lors la synthèse. Il est donc préférable de se servir d'un combustible générant une réaction redox moins exothermique. Les chaleurs de combustion de l'urée, l'acide citrique et la glycine sont de  $-2,98 \text{ kcal/g}$ ,  $-2,76 \text{ kcal/g}$ ,  $-3,24 \text{ kcal/g}$ , respectivement <sup>[10]</sup>. Ainsi l'urée et la glycine sont des réducteurs susceptibles de rendre la réaction d'auto-combustion plus exothermique.

Une autre alternative aurait pu être de choisir la glycine comme combustible (cf. Chapitre 3) et de jouer sur le ratio G/N (rapport de concentration Glycine/Nitrate) afin d'abaisser la température de flamme, l'inconvénient étant alors la présence en fortes quantités de résidus organiques dans le système en fin de réaction.<sup>[5]</sup> Le choix du combustible s'est finalement porté sur l'acide citrique qui a permis d'obtenir des phases pures de façon simple et reproductible.

Ainsi, les trois groupements acides carboxyliques de l'acide citrique permettent de complexer un très grand nombre de cations métalliques<sup>[11]</sup>. Les alcalino-terreux et les alcalins sont captés par le groupe  $\text{COO}^-$ . Deganello *et al.*<sup>[12]</sup> ont montré que le rapport de concentration acide citrique/nitrate était le facteur clé permettant le contrôle de la morphologie et de la structure des poudres synthétisées. Cette voie de synthèse a été étudiée durant la thèse de Cécile Lalane<sup>[13]</sup> à l'ICMCB pour synthétiser des nickelates et il s'avère qu'un ratio acide citrique/cations métalliques =1,1 a permis de synthétiser des oxydes purs après un recuit sous air. Dans notre cas, nous nous sommes placés à dans le domaine riche en combustible afin d'optimiser la chélation ( $\phi=2$ , cf. Chapitre 3).

La synthèse délicate de composés définis requiert une connaissance fine de la composition des précurseurs nitrés qui sont très hygroscopiques. Nous avons opté pour l'utilisation de solutions aqueuses de nitrates préalablement titrées. Durant cette thèse, nous avons mis en œuvre et optimisé les protocoles de dosages des nitrates métalliques en solution pour les principaux cations qui sont le manganèse et le calcium.

#### Protocole : synthèse par voie citrate-nitrate

Dans un bécher en pyrex de 250 mL, un mélange aqueux est préparé à partir de  $V_{\text{Ca}^{2+}}$  (mL) de solution  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  titrée,  $V_{\text{Mn}^{2+}}$  (mL) de solution  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  titrée et  $m$  grammes de nitrates de cations métalliques ( $A^{n+}$ ) lorsque les composés à synthétiser sont partiellement substitués au  $\text{Ca}^{2+}$  ( $A^{n+}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) ou au Mn ( $A^{n+}=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Après homogénéisation à température ambiante,  $m_{\text{AC}}(\text{g})$  d'acide citrique et  $V_{\text{eau}}$  (mL) d'eau sont ajoutés sous agitation magnétique (Cf. Tableaux, Annexe C). Le bécher est ensuite placé sur une plaque chauffante à une température de consigne de 120°C et sous agitation afin d'évaporer l'eau en excès jusqu'à gélification par polycondensation de l'acide citrique. Après 20 à 30 minutes, lorsque la solution est devenue très visqueuse et a pris une couleur jaunâtre, l'agitation magnétique est arrêtée. L'ensemble est chauffé sur plaque chauffante à une température d'environ 200-220°C jusqu'à observer, après quelques minutes, la calcination d'une meringue par la propagation d'une onde de combustion. En sortie de synthèse, les poudres obtenues sont de couleurs brunes, les diffractogrammes des rayons X ne révèlent pas de phases cristallisées.

## II.4 L'oxyde $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ : caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre

Les cendres du composé post-synthèse sont placées dans un creuset en alumine. Ce dernier est alors introduit dans un four tubulaire (tube en alumine) et soumis à une température de palier de 700°C sous air pendant 12 heures. Les rampes de montée et descente en température sont de 2°C/min. La masse volumique mesurée ( $d=4,2 \text{ g/cm}^3$ ) est en bon accord avec la masse volumique calculée ( $d=4,13 \text{ g/cm}^3$ ) comme en témoignent les paramètres de maille reportés dans le paragraphe suivant. Dans ces conditions de synthèse et de recuit, la surface spécifique de ce composé est de  $26 \text{ m}^2/\text{g}$ . Rappelons (cf Chapitre 1) que Yon Park *et al.* ont synthétisé cet oxyde par voie sol-gel et ont obtenu après calcination à 700°C sous oxygène une surface spécifique de  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  <sup>[14]</sup>. Horowitz *et al.* <sup>[15]</sup> ont obtenu différentes surfaces spécifiques selon la température et la durée de recuit. Les auteurs <sup>[15]</sup> annoncent qu'un recuit de 5 heures à 600°C sous air permet d'obtenir la plus grande surface spécifique qui est de  $52 \text{ m}^2/\text{g}$  <sup>[15]</sup>.

Toutes les caractérisations par diffraction des rayons X sur poudre sont effectuées à l'aide un diffractomètre PANalytical X'Pert MPD en géométrie Bragg-Brentano  $\Theta-\Theta$ , équipé d'un monochromateur arrière en graphite ou avant selon l'acquisition et d'une anticathode de cuivre. Ces analyses s'effectuent à température ambiante pour des angles de diffraction de 8° à 80°. Trois modes de comptage sont effectués (voir Tableau II.4.1).

Tableau II.4.1 : Conditions d'enregistrement des diagrammes des rayons X.

Mode de comptage	Pas (°)	Temps de comptage (s/Pas)	Longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}}$
Acquisition de routine	0,017	60	$K\alpha_1/K\alpha_2$
Acquisition lente	0,017	500	$K\alpha_1/K\alpha_2$
Acquisition Rietveld	0,08	2000	$K\alpha_1$

L'affinement structural de type Rietveld du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  à partir du diagramme de rayons X sur poudre (compteur Rietveld) est présenté à la Figure II.4.1 (réalisé en utilisant une fonction de profil pseudo-Voigt de type Thompson-Cox-Hastings, programme Fullprof®). Les données issues de l'affinement Rietveld sont répertoriées dans le Tableau II.4.2. Cet affinement témoigne de la pureté phasique du matériau à l'échelle des rayons X. L'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/m de paramètres  $a=11,030(1) \text{ \AA}$ ,  $b=5,8459(5) \text{ \AA}$ ,  $c=4,9441(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta=109,791(4)^\circ$  et  $V=299,97(5) \text{ \AA}^3$  en bon accord avec les valeurs issues de la littérature <sup>[16]</sup> (Cf. Chapitre 1, paragraphe I.4.1.1.b).

Nous avons considéré des paramètres de déplacement atomique isotropes (Debye Waller) identiques pour tous les atomes de calcium, tous les atomes de manganèse et enfin tous les atomes d'oxygène afin d'obtenir des valeurs positives des  $B_{\text{iso}}$ . Les valeurs des facteurs de confiance relativement basses témoignent de la bonne qualité de l'affinement. Le Tableau II.4.2 répertorie les différentes positions atomiques des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  et des oxygènes O1, O2 et O3. Les distances Mn-O et Ca-O sont présentées dans le Tableau II.3.3.

Un tiers des manganèses  $\text{Mn}^{4+}$  sont positionnés en site de Wyckoff 2c Mn(1) et forment des octaèdres  $\text{MnO}_6$  plutôt réguliers avec six oxygènes à une distance autour de  $1,90 \text{ \AA}$  (octaèdre en rouge à la Figure II.4.2). Les deux autres tiers des  $\text{Mn}^{4+}$  sont dans un environnement oxygéné moins symétrique (position de Wyckoff 4g Mn(2), octaèdre en bleu à la Figure II.4.2) avec une distance Mn-O à  $1,838(5) \text{ \AA}$ , deux autres à  $1,922(3) \text{ \AA}$ , et les deux dernières à  $2,011(5) \text{ \AA}$ . Les calculs de valence

effectués selon le modèle de Brown et Altermatt<sup>[17]</sup> en prenant la valeur tabulée  $ro = 1,753$  pour les ions  $\text{Mn}^{4+}$  conduisent à une valence globale de +3,92, en bon accord avec la valeur obtenue.

Ainsi, la structure de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  se décrit par l'empilement de feuillets  $\text{Mn}_3\text{O}_8^{4-}$  (de type NaCl) avec 25% de lacunes d'octaèdres que l'on peut alors noter  $\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2^-$  dans lesquels les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont connectés par les arêtes (Figure II.4.2). Les feuillets sont empilés selon l'axe **a** et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occupent l'espace interfeuille et sont en coordinence 6 dans un environnement prismatique trigonal. Un quart des prismes trigonaux  $\text{CaO}_6$  sont remplis de façon à créer des chaînes isolées partageant les arêtes des prismes.

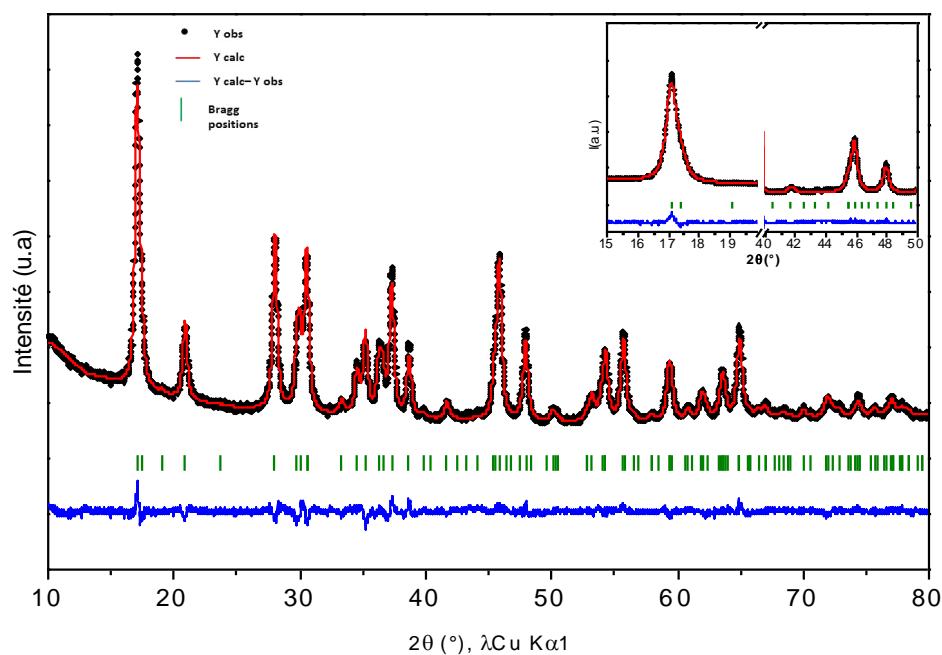


Figure II.4.1 : Affinement structural de type Rietveld à partir du diagramme des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (maille monoclinique  $C2/m$ ). Les diffractogrammes calculés (en rouge), observés (en noir), et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont notés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 15\text{-}20^\circ$  et  $40\text{-}50^\circ$  est proposé en insert.

Tableau II.4.2 : Positions atomiques et paramètres de maille déterminés par affinement structural de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (Figure II.4.1) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les facteurs de confiance CRp, CRpw et RBragg sont mentionnés.

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z	Biso [ $\text{\AA}^2$ ]	Taux d'occupation
Ca(1)	4i	0,7232(2)	0	0,6647(5)	1,42(6)	1
Mn(1)	2c	0	0	1/2	0,26(4)	1
Mn(2)	4g	0	0,2581(3)	0	0,26(4)	1
O1	8i	0,1015(3)	0,2234(6)	0,3993(8)	0,59(7)	1
O2	4i	0,5979(5)	1/2	0,900(1)	0,59(7)	1
O3	4i	0,5949(6)	0	0,942(1)	0,59(7)	1
Paramètres de mailles G.E : C2/m						
a ( $\text{\AA}$ )		b( $\text{\AA}$ )		c( $\text{\AA}$ )		v ( $\text{\AA}^3$ )
11,030(1)		5,8459(5)		4,9441(4)		299,97(5)
Facteurs de confiance						
	CRp (%)			CRwp (%)		RBragg (%)
	12,8			11,9		3,79

Tableau II.4.3: Distances déterminées par affinement Rietveld du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (Tableau II.4.2). Les distances moyennes  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  et  $\langle \text{Ca-O} \rangle$  et les écarts à la moyenne des distances sont mentionnés. Les valences sont calculées selon le modèle de Brown et Altermatt.

Atomes	Distances ( $\text{\AA}$ )
Mn(1)-O1	1,893(3) x4
Mn(1)-O2	1,908(6) x2
$\langle \text{Mn(1)-O} \rangle$	<b>1,898</b>
$ \text{Mn(1)-O}-\langle \text{Mn(1)-O} \rangle /6$	<b>0,0067</b>
Brown bond valence sum	<b>4,05</b>
Mn(2)-O1	1,922(3) x 2
Mn(2)-O2	2,010(4) x2
Mn(2)-O3	1,838(5) x2
$\langle \text{Mn(2)-O} \rangle$	<b>1,924</b>
$ \text{Mn(2)-O}-\langle \text{Mn(2)-O} \rangle /6$	<b>0,057</b>
Brown bond valence sum	<b>3,85</b>
Ca(1)-O1	2,223(3) x2
Ca(1)-O1	2,441(4) x2
Ca(1)-O2	2,374(5)
Ca(1)-O3	2,280(8)
$\langle \text{Ca(1)-O} \rangle$	<b>2,331</b>
$ \text{Ca(1)-O}-\langle \text{Ca(1)-O} \rangle /8$	<b>0,088</b>
Brown bond valence sum $\text{Ca}^{2+}$	<b>2,32</b>

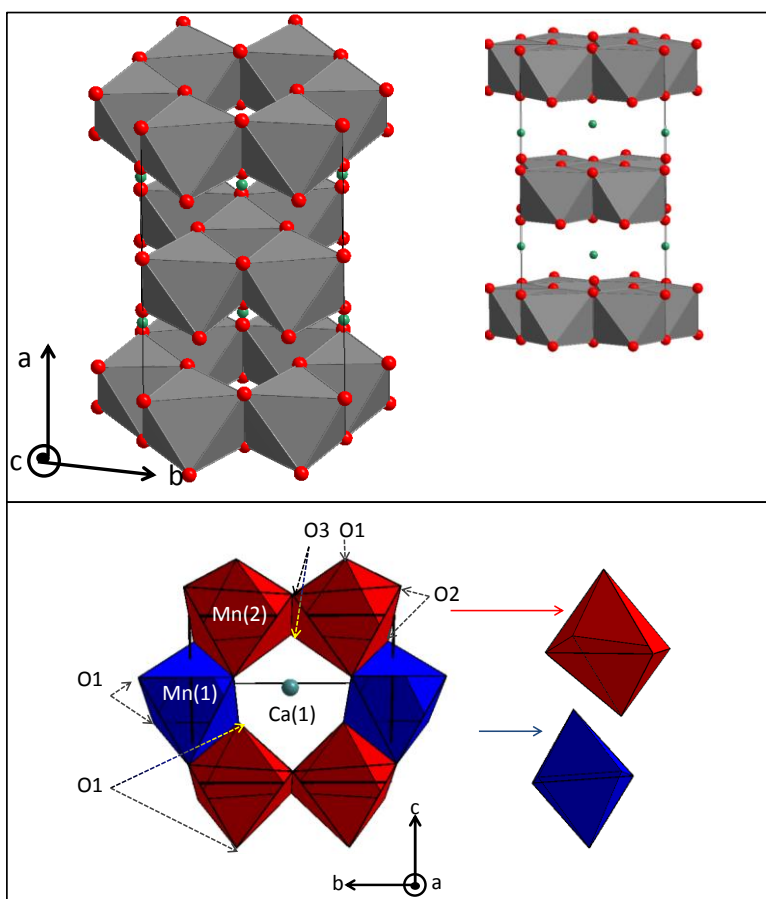


Figure II.4.2 : Représentation structurale de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et du feuillet lamellaire  $[\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2]$ . Les octaèdres  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$  les plus distordus sont représentés en rouge et les octaèdres  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$  les moins distordus sont représentés en bleu.

Le diagramme de phase établi par Horowitz et Longo en 1978 <sup>[1]</sup> prévoit la décomposition du composé au-delà de 810°C à l'air. Un recuit sous air à 1000°C pendant 12 heures avec une rampe de température de 2°C/min (montée et descente) a été effectué. Dans ces conditions, le mélange ainsi formé contient comme attendu la phase de type pérovskite  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  de maille orthorhombique, de groupe d'espace  $\text{Pnma}$  et la phase de type  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , de maille orthorhombique et de groupe d'espace  $\text{Pbcm}$ . Le diffractogramme est présenté sur la Figure II.4.3 (compteurs de routine). Bien que la faible stabilité thermique de ces réseaux 2D puisse être anticipée comme un frein en vue de l'application visée, nous nous sommes intéressés aux phénomènes redox dans ce composé riche en espèces réductibles et de charpente bidimensionnelle. De plus, la réoxydation et l'aptitude au cyclage de ce matériau n'ont pas été rapportées dans la littérature.

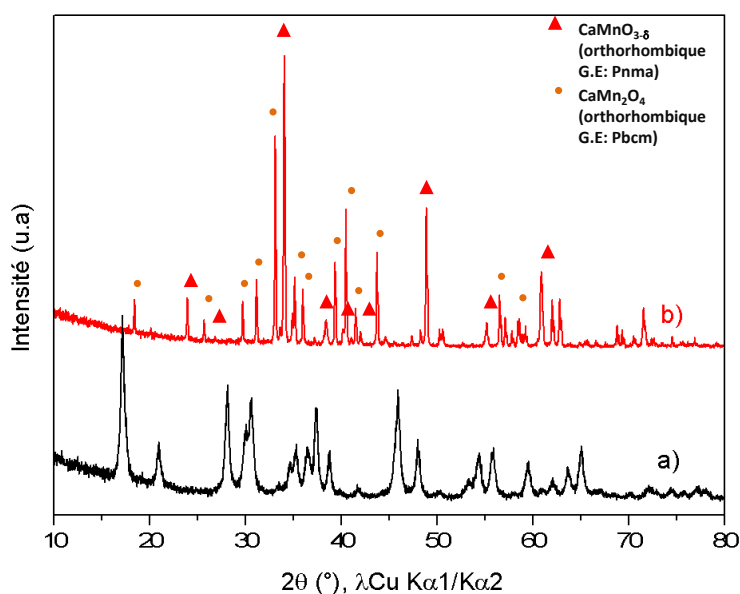


Figure II.4.3: Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  calciné à l'air à a) 700°C et b) 1000°C. Les principales raies de diffraction de la pérovskite  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  sont repérées par des triangles rouges et les principales raies de diffraction de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  sont repérées par les cercles orange.

## II.5 Les dérivés substitués de formule $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ ( $\text{A} = \text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ )

Dans la famille des oxydes lamellaires présentés dans le premier chapitre, les compositions de formule générale  $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  où A est un cation divalent soit de formule  $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  [18],[14],  $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  [19],[20],  $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3\text{O}_8$  [20],[21] permettent de stabiliser 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  en site octaédrique. Ces structures sont généralement composées de feuillets infinis  $[\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2]^-$  connectés dérivant du réseau NaCl. Ainsi, des nouvelles compositions seront étudiées d'un point de vue structural mais aussi pour leurs propriétés redox.

La stratégie de ces substitutions est établie à partir du concept de la liaison antagoniste (Figure II.5.1). Dans une même structure, un cation divalent  $\text{A}^{2+}$ , moins électropositif et de petite taille comme  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  aura tendance à rendre liaison A-O plus covalente (plus courte) et donc par effet antagoniste la liaison Mn-O plus ionique, ce qui favoriserait *a priori* la labilité des oxygènes. Dans le cas où le cation divalent  $\text{A}^{2+}$  est plus électropositif et de rayon ionique plus important comme pour  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  par exemple, la liaison A-O sera plus ionique, ce qui par effet antagoniste induit une liaison Mn-O plus covalente.

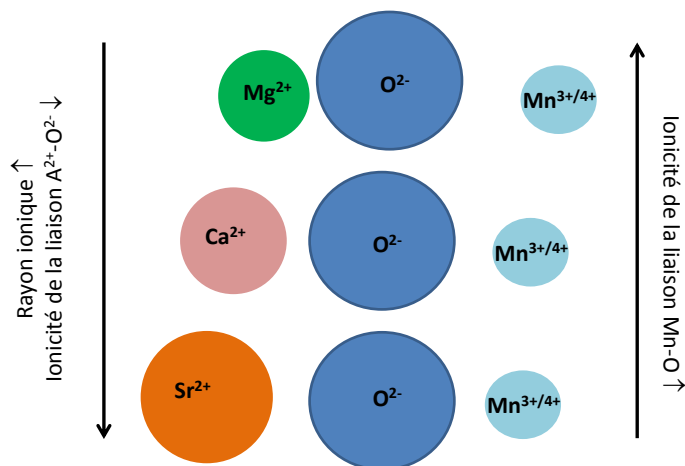


Figure II.5.1: Schéma de la liaison antagoniste impliquant des ions divalents d'une part et des ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  d'autre part.

Le choix s'est porté sur différents cations, trois cations moins électropositifs que  $\text{Ca}^{2+}$  selon l'échelle de Pauling et un cation plus électropositif,  $\text{Sr}^{2+}$ . Le ratio électronégativité sur le rayon ionique  $\chi/r$  peut être assimilé à un gradient de potentiel chimique et électronique, soit la dimension d'un champ électrique autour de l'ion <sup>[22]</sup>. En première approximation, plus ce rapport est important plus le caractère acide au sens de Lewis de l'ion  $\text{A}^{2+}$  sera marqué, plus la liaison engagée  $\text{A}^{2+}-\text{O}$  sera covalente et par effet antagoniste la liaison  $\text{Mn}-\text{O}$  sera rendue plus ionique et donc plus réductible. Ainsi l'évolution de ce ratio prédit une réduction du manganèse à d'autant plus basse température que le rapport  $\chi/r$  est grand. L'ordre croissant suivant pour les températures de réduction peut-être appréhendé sur la base de ce modèle :  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\chi/r = 2,6$ ) <  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\chi/r = 2,2$ ) <  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\chi/r = 1,8$ ) <  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\chi/r = 1$ ) <  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\chi/r = 0,8$ ). Ces valeurs ainsi que les rayons ioniques sont reportées dans le Tableau II.4.1.

Tableau II.5.1 : Rayons ioniques, électronégativités selon l'échelle de Pauling et ratios électronégativité sur rayon ionique relatifs aux ions divalents mentionnés dans ce chapitre.

Cations	RI [6] (Å) <sup>[23]</sup>	Structure de formule $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	$\chi$ (Pauling)	$\chi/r$
$\text{Sr}^{2+}$ [6]	1,18	Inconnu	0,95	0,8
$\text{Ca}^{2+}$ [6]	1,0	Isostructural (C2/m)	1	1
$\text{Mg}^{2+}$ [6]	0,72	Spinelle stabilisée	1,31	1,8
$\text{Zn}^{2+}$ [6]	0,74	Spinelle stabilisée	1,65	2,2
$\text{Cu}^{2+}$ [6]	0,73	Isostructural (C2/m)	1,9	2,6

Pour l'élaboration de ces composés, des échanges cationiques en voie aqueuse et par sels fondus ont été testés et n'ont pas permis d'obtenir des phases pures à l'échelle des rayons X. La voie de synthèse la plus performante s'est avérée être l'auto-combustion (voie citrate-nitrate) en partant notamment de sels de nitrates pour les différents cations substituants ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ). Après synthèse de ces matériaux par voie d'autocombustion (citrate-nitrate), les cendres ont été recuites sous air à 700°C pendant 12 heures.



La composition substituée au  $\text{Cu}^{2+}$  (10 % de  $\text{Cu}^{2+}$  en substitution du  $\text{Ca}^{2+}$ ) n'a pas pu hélas être obtenue dans les conditions de synthèse (auto-combustion, recuit sous air ou  $\text{O}_2$  à  $700^\circ\text{C}$ ) mises en œuvre durant la thèse. Un système polyphasé contenant majoritairement l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  avec quelques traces d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{CuO}$  a été ainsi obtenu (compteur lent, Figure II.5.2.)

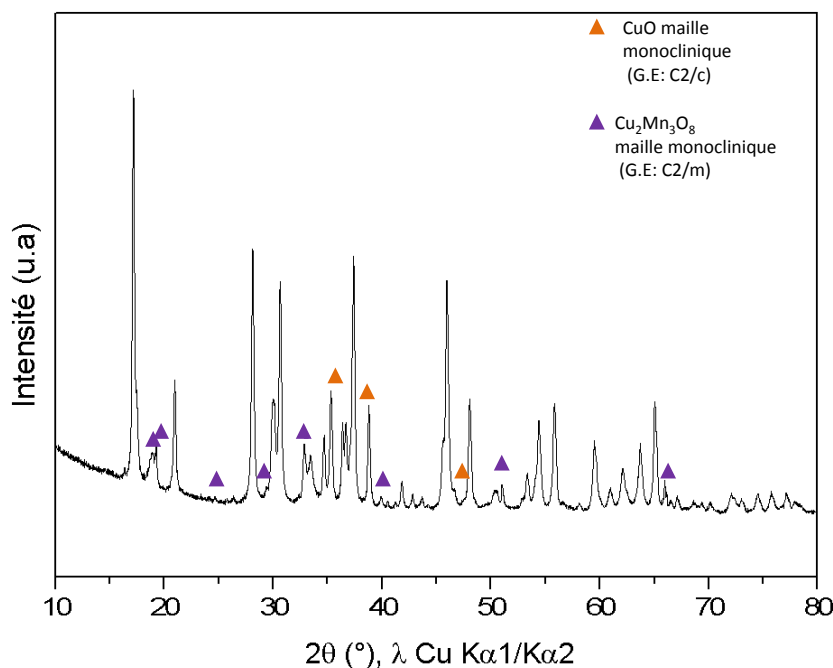


Figure II.5.2: Diagramme de diffraction des rayons X de la composition cible  $\text{Ca}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les raies des impuretés sont repérées par des triangles orange dans le cas de l'oxyde cuivre et violets dans le cas de la composition  $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ .

### II.5.1 Caractérisations structurales des oxydes de formule $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ ( $\text{A} = \text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ ) par diffraction des rayons X sur poudre

La pureté phasique des composés a été contrôlée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des rayons X des différents composés sont présentés à la Figure II.5.3 (compteurs lents). Les composés  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  avec  $x=0,2$  pour  $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $x=0,2$  pour  $\text{A}=\text{Zn}^{2+}$  et  $x=0,1$  pour  $\text{A}=\text{Sr}^{2+}$  cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/m.

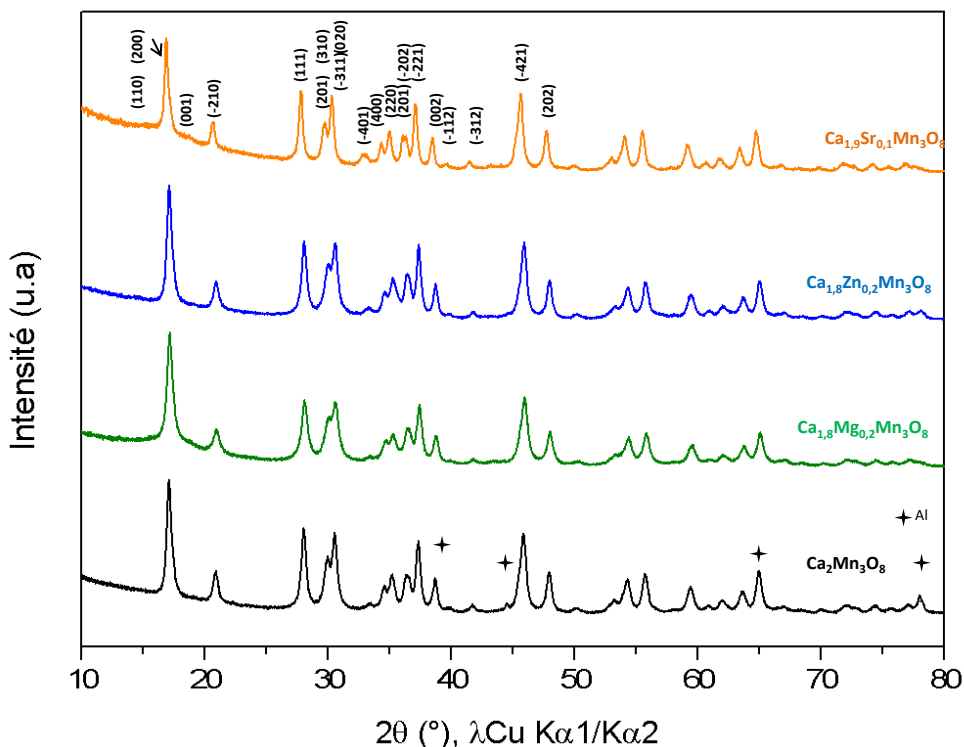


Figure II.5.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (les raies du support en aluminium sont repérées par des étoiles) et des oxydes de formule  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  avec  $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ . Les principales indexations  $h,k,l$  sont mentionnées.

Des affinements de profil de type Le Bail avec la fonction de profil Thompson Cox et Hasting (programme Fullprof®) des trois composés substitués ont été réalisés. Le Tableau II.5.2 présente les paramètres affinés. Le paramètre de maille  $a$  (axe d'empilement des feuillets), le paramètre  $b$ , ainsi que le volume de maille diminuent légèrement pour des compositions contenant les cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Cette faible variation des paramètres de maille rend compte de rayons ioniques de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  plus faibles en coordinence 6 que celui de  $\text{Ca}^{2+}$ . Le paramètre de maille  $a$  de la composition  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  augmente légèrement en accord avec le rayon ionique du  $\text{Sr}^{2+}$  supérieur à celui du  $\text{Ca}^{2+}$  (Tableau II.3) alors que le volume de la maille n'évolue pas avec la présence de  $\text{Sr}^{2+}$ . Les paramètres  $b$  et  $c$ , signatures des distances  $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$  dans le feuillet, restent quasi constants pour cette composition.

Tableau II.5.2: Paramètres et volume de maille issus des affinements de profil de type LeBail pour chaque composition de formule  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  avec  $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ .

Compositions	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	CRp	CRpw	Chi <sup>2</sup>
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	11,0292(8)	5,8462(3)	4,9465(3)	109,801(4)	300,08(3)	7,84	9,08	1,99
$\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	11,026(2)	5,8389(7)	4,9446(5)	109,810(8)	299,49(6)	8,27	9,52	1,91
$\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	11,015(1)	5,8453(7)	4,9486(6)	109,845(8)	299,71(6)	8,66	10,2	3,35
$\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$	11,036(1)	5,8443(5)	4,9454(4)	109,818(6)	300,08(6)	10,8	12,4	2,65

Les limites de solubilité pour les compositions substituées avec  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  sont relativement basses. Pour la composition  $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  à  $x=0,3$  une impureté de type spinelle  $\text{Mg}_2\text{MnO}_4$ , de groupe d'espace  $\text{Fd-3m}$  [24],[25] est visible sur le diffractogramme présenté sur la Figure II.5.4 (compteur de routine). Pour les compositions de formule  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ , la limite de solubilité est très rapidement atteinte. Dans ces conditions de synthèse et calcination, à  $x=0,2$ , le composé  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  de

structure type  $4\text{H-SrMnO}_3$ , de symétrie hexagonale, de groupe d'espace  $P63/mmc$  <sup>[26],[27]</sup> est stabilisé (Figure II.5.5, compteur de routine). Faute de temps, nous n'avons pas identifié le taux limite de  $\text{Zn}^{2+}$  substituant  $\text{Ca}^{2+}$  dans la phase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  mais compte tenu de la forte stabilité de la phase spinelle  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , nous pouvons nous attendre à ce que cette limite de solubilité soit atteinte pour de faibles valeurs de x.

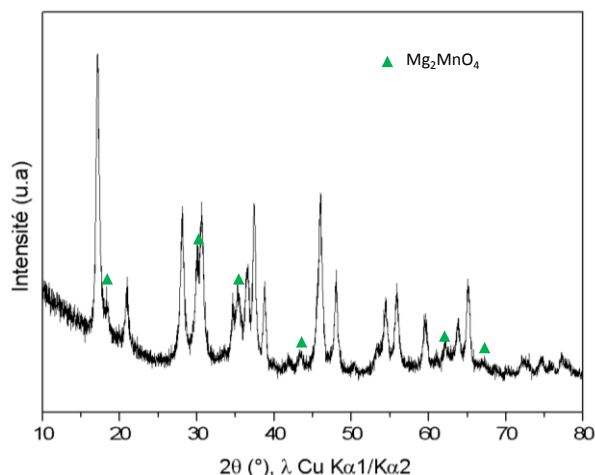


Figure II.5.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de la composition cible  $\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les raies de l'impureté  $\text{Mg}_2\text{MnO}_4$  sont repérées par des triangles verts.

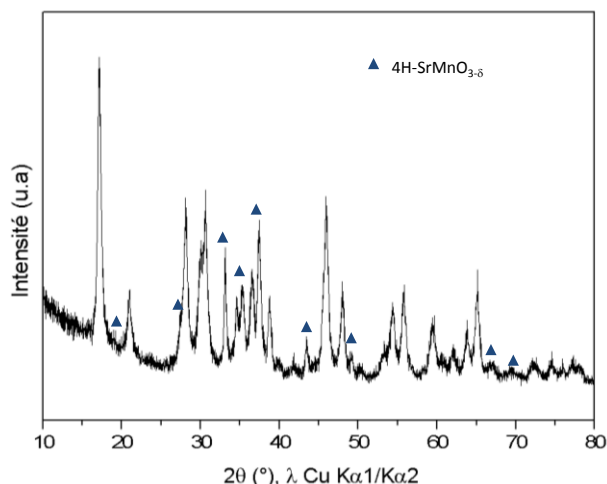


Figure II.5.5 : Diagramme de diffraction des rayons X de la composition cible  $\text{Ca}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les raies de l'impureté  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  sont repérées par des triangles bleus.

## II.5.2 Comparaison des propriétés magnétiques des oxydes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$

Les mesures magnétiques sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum-Design MPMS-5S sur 20 à 50mg de poudre placés dans une gélule.

L'aimantation des oxydes complexes a été mesurée à champ fixe (H) de 10 KOe selon les procédures de refroidissement Zero Field Cooled et Field Cooled et à température croissante dans un domaine de température entre 4K et 300K par pas de 5K. Ainsi le degré d'oxydation de Mn peut-être estimé par mesures magnétiques dans le domaine paramagnétique grâce à la loi de Curie Weiss.

Pour les composés  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en noir) et  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en bleu) le rapport H/M croît linéairement avec la température à partir de 175K et ce jusqu'à 400K pour le composé non substitué et de 150K à 400K pour le composé substitué au Zn selon une loi de Curie Weiss (Figure II.5.6). Les moments effectifs par manganèse qui sont de  $3,90 \mu\text{B}/\text{Mn}$  pour le composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $3,72 \mu\text{B}/\text{Mn}$  pour l'oxyde  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  sont en bon accord avec le moment spin seul (paramagnétisme des ions  $\text{Mn}^{4+}$  isolés) à savoir  $3,87 \mu\text{B}/\text{Mn}$  <sup>[19]</sup> (Tableau II.5.3). La valeur obtenue pour l'échantillon substitué confirme la valence du manganèse à l'état +IV.

Les interactions antiferromagnétiques se traduisent par des valeurs négatives des constantes de Weiss. Les températures de Néel à 80K pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et à 75K pour l'oxyde  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  témoignent d'une mise en ordre à basse température. A l'instar des constantes de Weiss, elles sont peu impactées par le faible taux de substitution.

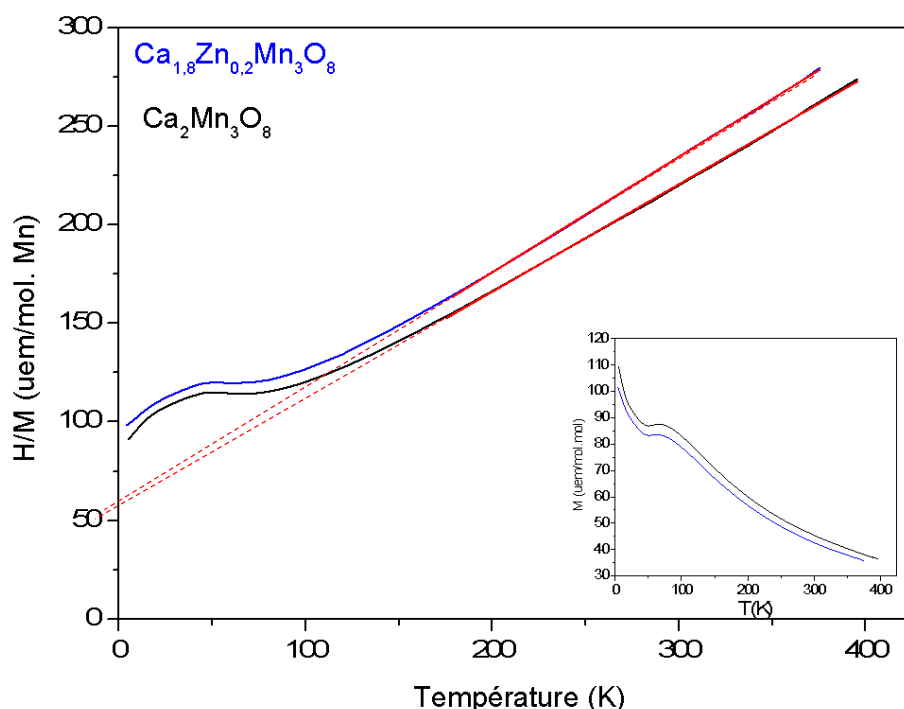


Figure II.5.6 : Evolution thermique de la susceptibilité molaire  $H/M$  ( $\mu\text{em}/\text{mol}$  par Mn) des composés  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en noir) et  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en bleu) en mode Zero Field Cooled 10KOe de 4K à 400K. L'aimantation en fonction de la température est proposée en insert. Les ajustements par la loi de Curie Weiss sont proposés en rouge (l'extrapolation est en tirets).

Tableau II.5.3 : Valeurs théoriques des moments magnétiques et constantes de Curie théoriques d'ion isolés paramètres magnétiques obtenus à partir des données expérimentales ajustées avec la loi de Curie Weiss entre 175 K ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ) ou 150 K ( $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ ) et jusqu'à 400 K pour.

Composés	C Théorique ( $\text{Uem.mol.K}^{-1}$ )	C Expérimentale ( $\text{Uem.mol.K}^{-1}$ )	$\mu_{\text{so}}$ ( $\mu\text{B}/\text{Mn}$ )	$\mu\text{B}$ ( $\mu\text{B}/\text{Mn}$ )	$\Theta\text{p}$ (K)
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	1,875	1,90	3,87	3,90	-110
$\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	1,875	1,73	3,87	3,72	-102

### II.5.3 Propriétés redox des oxydes de formule $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ ( $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ )

D'un point de vue structural, les différentes compositions caractérisées par diffraction des rayons X ont mis en évidence une légère modulation des paramètres de mailles pouvant ainsi traduire la substitution partielle de cations divalents de tailles variables au  $\text{Ca}^{2+}$ . Les températures de stabilité thermique n'ont pas été significativement impactées, les composés  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  se décomposent au-delà de 800°C à l'air comme le composé parent  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Nous nous sommes intéressés à l'influence éventuelle de ces substitutions sur les propriétés redox.

Comme mentionné dans le premier chapitre, les propriétés redox ont été évaluées par ATG sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (10%) pour le composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , les résultats ayant donné lieu à un brevet dans les années 80<sup>[15]</sup>. Cependant la réoxydation de ce composé n'a jamais été évaluée. De plus, les substitutions d'ions divalents au  $\text{Ca}^{2+}$  au sein de ce réseau lamellaire semblaient originales ainsi que l'étude de leur influence sur les propriétés redox en fonction de la nature de ces ions divalents.

### II.5.3.1 Evaluation des propriétés de réductibilité par analyses thermogravimétriques sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (5%)

L'ensemble des analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM setsys évolution sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%),  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ou oxydante (air,  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec des rampes de température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  (pour une réduction simple) ou  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (pour les cyclages) de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ . La masse de produit analysée est toujours d'environ 20 mg.

#### II.5.3.1.a *Propriétés de réductibilité de l'oxyde $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$*

Les courbes d'évolution de perte de masse ( $\Delta m/m$  : TG (%)), le nombre d'oxygènes échangés par Mn ( $\Delta\text{O}/\text{Mn}$ ) ainsi que la dérivée première en fonction de la température sont illustrées à la Figure II.5.7. Les pertes de masse et les températures sont évaluées au niveau des tirets annotés sur les courbes.

La réduction du composé démarre vers  $350^\circ\text{C}$  et se termine vers  $510^\circ\text{C}$  (rampe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). A la fin de la réduction, le composé réduit contient un taux de  $\text{Mn}^{2+}$  de 100% associé à une perte de masse  $\Delta m/m$  de 13,01 % et un  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  de 1 en accord avec les valeurs théoriques qui sont de 12,83 % et 1, respectivement (Tableau II.5.4). Les températures de réduction qui sont dans notre cas inférieures à celles de la littérature ( $400\text{--}580^\circ\text{C}$ )<sup>[28]</sup> présentées dans le premier chapitre (paragraphe I.4.2.1.b) pourraient provenir à la fois des conditions expérimentales de l'analyse thermogravimétrique mais aussi de la microstructure de ces composés (la surface spécifique n'est pas mentionnée par les auteurs) susceptibles de modifier les températures de réduction. La réduction de ce composé s'effectue en deux étapes avec une première étape entre  $350^\circ\text{C}$  à  $460^\circ\text{C}$  (maximum local de la dérivée) et une seconde étape entre  $460^\circ\text{C}$  à  $510^\circ\text{C}$ . Rappelons que la structure de  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est décrite avec deux sites du  $\text{Mn}^{4+}$  inéquivalents, la formule chimique peut donc être ainsi formulée  $\text{Ca}_2\text{Mn}(1)^{4+}_1\text{Mn}(2)^{4+}_2\text{O}_8$ . Durant la première étape de réduction, à  $T=440^\circ\text{C}$ , un premier point d'inflexion (flèche en rouge au minimum de la dérivée) est visible. Ce premier phénomène est associé à un échange d'oxygène  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  de 0,33 qui pourrait correspondre à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  du site noté Mn(2) (cf Tableau II.4.3) correspondant aux octaèdres les plus distordus et qui présentent le caractère ionique le plus marqué. Si l'on considère les pertes de masse associées, la formule chimique du composé intermédiaire peut alors être déduite « $\text{Ca}_2\text{Mn}(1)^{4+}\text{Mn}(2)^{3+}_2\text{O}_7$ » et correspond à une valence globale  $\text{Mn}^{3,33+}$ . A  $T=460^\circ\text{C}$  (flèche bleue, maximum de la courbe dérivée), le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  est de 0,5 ce qui correspondrait à une composition globale « $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_3\text{O}_{6,5}$ » pouvant ainsi

traduire la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  notés Mn(1) (dans la structure) en  $\text{Mn}^{3+}$ . Lors de la seconde étape de 460°C à 510°C, à  $T=480^\circ\text{C}$  (flèche verte, deuxième point d'inflexion), le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  de 0,75 correspondrait à une formule  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5,75}$  ( $\text{Mn}^{2,5+}$ ) conduisant à la réduction partielle (50%) des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . Enfin, à 500°C, partant du principe que tous les ions manganèse sont réduits en  $\text{Mn}^{2+}$ , la formule chimique est donc  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$  que l'on décrira  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$ , cet oxyde cristallisant dans une maille cubique de type NaCl.

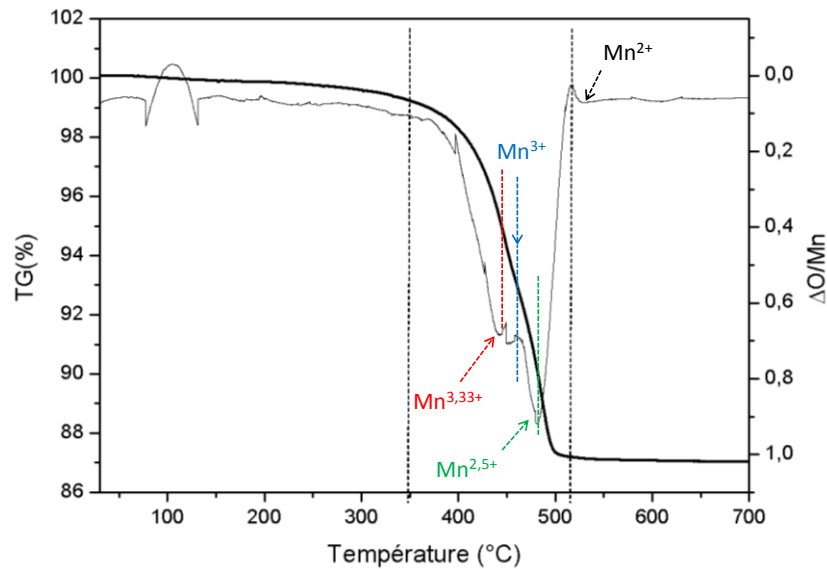


Figure II.5.7 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et dérivée première (dTG) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les différentes étapes de réduction sont notées par des tirets de couleur.

Tableau II.5.4 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG, Figure II.11) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ .

Composition	$\Delta m/m$		$\Delta\text{O}/\text{Mn}$		Formule chimique après réduction	Température de réduction de $\text{Mn}^{4+}$ en $\text{Mn}^{2+}$
	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental		
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	12,83%	13,10%	1,0	1,0	$\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	350°C-510°C

L'affinement de profil du diffractogramme des rayons X sur poudre du composé réduit (par la fonction pseudo-Voigt de type Thompson Cox et Hastings du programme Fullprof®) est illustré sur la Figure II.5.8. Le paramètre de maille et le volume sont respectivement  $a = 4,583(2) \text{ \AA}$  et  $V = 96,30(9) \text{ \AA}^3$ . La structure du composé réduit de type NaCl est présentée sur la Figure II.5.9.

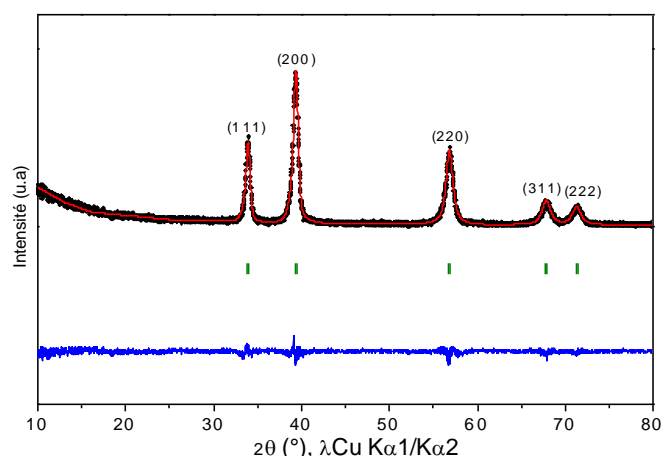


Figure II.5.8 : Affinement de profil de type LeBail de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (maille cubique  $\text{Fm-3m}$ ) à partir du diffractogramme des rayons X sur poudre. Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir), et le diagramme différence (en bleu) sont représentés.

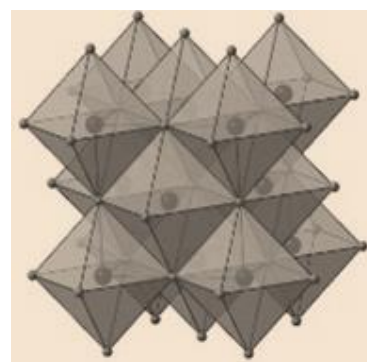


Figure II.5.9: Représentation structurale du composé réduit de type NaCl, maille cubique G.E :  $\text{Fm-3m}$

L'existence d'une solution solide dans le système cubique de groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$ , de structure de type NaCl rapportée par Horowitz *et al.*<sup>[1]</sup> et Poeppelmeier *et al.*<sup>[29]</sup> est confirmée dans notre cas par la loi de Végard pour le système  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  (Figure II.5.10) où le composé  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  est repéré par les tirets rouges ( $x=0,4$ ). Les autres points correspondent à l'oxyde  $\text{MnO}$  ( $x=0$ )<sup>[29]</sup>, et aux compositions telles que  $\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{0,66}\text{O}$  ( $x=0,33$ , issue de la réduction de  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , cf. Chapitre 1),  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  ( $x=0,25$ , issue de la réduction de  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ , cf. Chapitre 3) et  $\text{CaO}$  ( $x=1$ )<sup>[29]</sup>. La répartition des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans le même site en coordination octaédrique est statistique. De plus, cette loi de Végard permet de confirmer les rapports Ca/Mn des phases réduites et donc des phases oxydées.

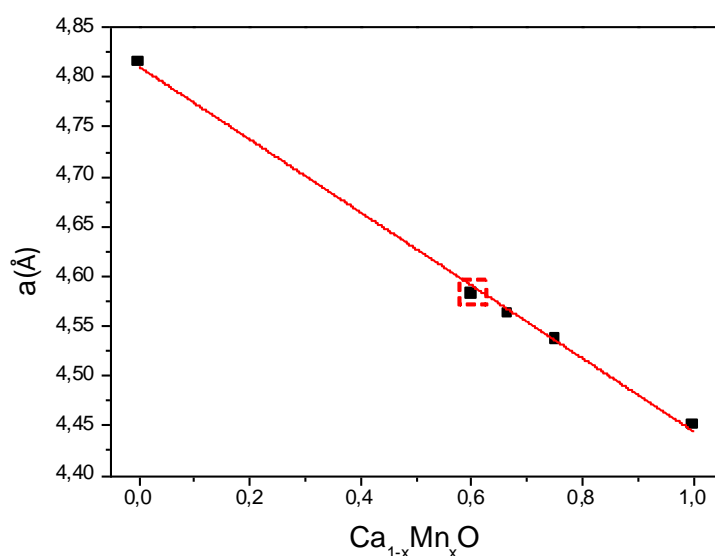


Figure II.5.10: Evolution du paramètre de maille  $a$  de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  de type NaCl issue de la réduction des composés oxydés suivant une loi de Végard. La composition  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  est repérée par des tirets rouges.

Par ailleurs, afin de stabiliser un composé réduit monophasé de structure de type NaCl (à  $700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%)), le passage par une composition oxydée semble nécessaire. En effet, la réduction des cendres brutes de synthèse (à savoir amorphes et contenant des résidus organiques) effectuée par calcination sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) à  $700^\circ\text{C}$  pendant 6 heures (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) montre la

stabilisation d'un produit polyphasé. Les deux phases cristallisent dans une maille cubique de type NaCl dont l'une est riche en  $\text{Mn}^{2+}$  et l'autre riche en  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure II.5.11).

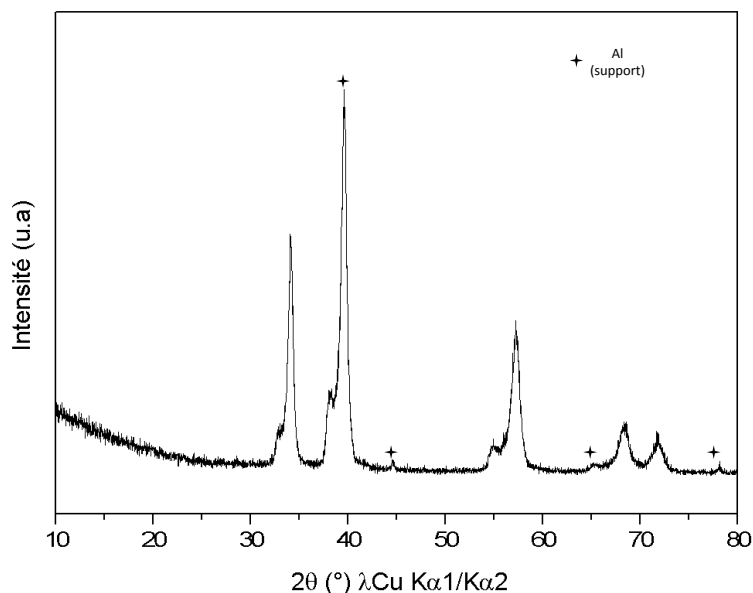


Figure II.5.11 : Diagramme de diffraction des rayons X des cendres du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  calcinées sous atmosphère réductrice.

#### II.5.3.1.b Comparaison des propriétés de réductibilité des oxydes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ ( $\text{A} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ )

La réduction des différents composés s'effectue en deux étapes qui conduisent à la réduction totale des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  avec environ 1 oxygène échangé par manganèse et ce, quelle que soit la composition. On observe que les températures de réduction sont influencées par la substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure II.5.12). En comparaison au produit de référence  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , la réduction des oxydes  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbes verte et bleue, respectivement) démarre environ 100°C plus tôt ( $T=250^\circ\text{C}$ ) et se termine 30°C plus tôt ( $T=480^\circ\text{C}$ ). Pour le composé  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe orange), la réduction du manganèse démarre 30°C ( $T=380^\circ\text{C}$ ) plus tard et se termine plus tard avec un décalage de +20°C vers les hautes températures ( $T=530^\circ\text{C}$ ). Pour cet oxyde, 96% du  $\text{Mn}^{4+}$  est réduit d'après les calculs issus des pertes de masse. Les valeurs des températures, des pertes de masses et du rapport  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par Mn) sont rassemblées dans le Tableau II.5.5. Les étapes de réduction, semblent suivre l'hypothèse émise précédemment. En effet, à  $T=420^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$  respectivement pour les compositions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  (les flèches sont en bleu et vert pour les compositions substituées au  $\text{Zn}^{2+}$  et au  $\text{Mg}^{2+}$  et en orange pour la composition  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$ , pointant le maximum local de la courbe dérivée), le rapport  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  est de 0,5 ce qui correspondrait à une composition globale «  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_{6,5}$  » pouvant ainsi traduire la réduction totale des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ . La seconde étape est alors associée à la réduction totale des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  qui s'effectue de 420 à 480°C pour les compositions substituées par  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et de 480 à 530°C pour la composition  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les compositions stabilisées après réduction cristallisent dans une maille cubique de type NaCl (Figure II.5.13).



La substitution d'un cation divalent de taille inférieure à  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) et moins électropositif rend la liaison A-O dans  $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  plus covalente. Par effet antagoniste la liaison Mn-O doit devenir plus ionique. Les oxygènes seront dès lors plus labiles ce qui rend le manganèse plus facilement réductible, d'où le décalage des températures de réduction vers les plus basses valeurs. Au contraire, la substitution d'un cation divalent sensiblement plus électropositif et de taille supérieure au  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ) rend la liaison Mn-O plus covalente et le manganèse moins facilement réductible. Les taux de substitution, bien qu'ils soient faibles, permettent de moduler sensiblement les températures de réduction, montrant ainsi l'impact important de la nature de la liaison chimique sur les propriétés redox dans une structure donnée.

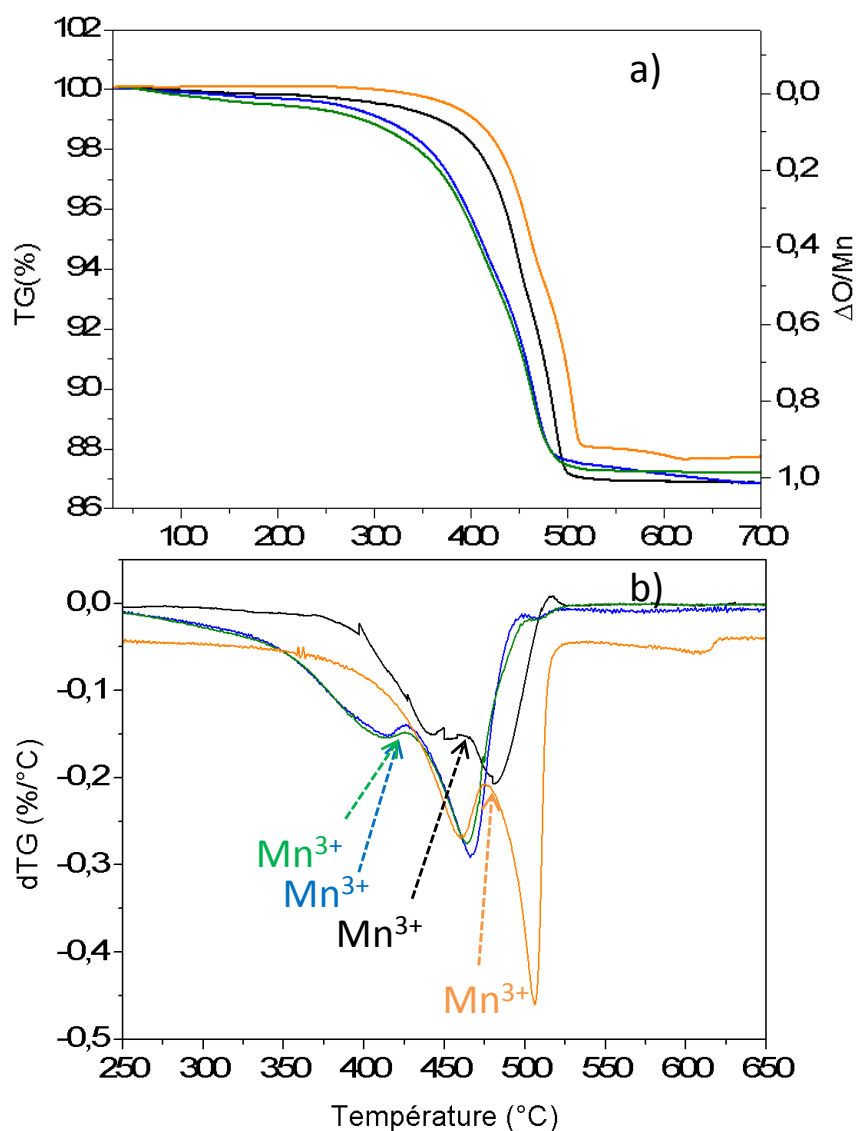


Figure II.5.12 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe noire),  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe verte),  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe bleue) et  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe orange) et b) dTG (dérivées premières (agrandies entre 250 et 650°C)), la dénomination des courbes dérivées est équivalente aux TG.

Tableau II.5.5 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG, Figure II.17) des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%), (rampe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

Compositions	$\Delta m/m$		$\Delta O / \text{Mn}$		Formule chimique après réduction	Températures de réduction du $\text{Mn}^{4+}$ en $\text{Mn}^{2+}$
	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental		
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	12,83%	13,10%	1,0	1,0	$\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	$350^\circ\text{C}$ - $510^\circ\text{C}$
$\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	12,97%	12,93%	1,0	0,99	$\text{Ca}_{0,36}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	$250^\circ\text{C}$ - $480^\circ\text{C}$
$\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	12,70 %	12,88%	1,0	1,0	$\text{Ca}_{0,36}\text{Zn}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	$250^\circ\text{C}$ - $480^\circ\text{C}$
$\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$	12,55 %	12,24%	1,0	0,97	$\text{Ca}_{0,38}\text{Sr}_{0,02}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	$380^\circ\text{C}$ - $530^\circ\text{C}$

Les diffractogrammes des rayons X des matériaux issus de la réduction de ces différentes compositions ont été affinés par la méthode Le Bail (avec la fonction de profil de Thompson Cox et Hasting à l'aide du programme Fullprof®). Le Tableau II.5.6, répertorie les résultats des affinements de type Le Bail de chaque composition.

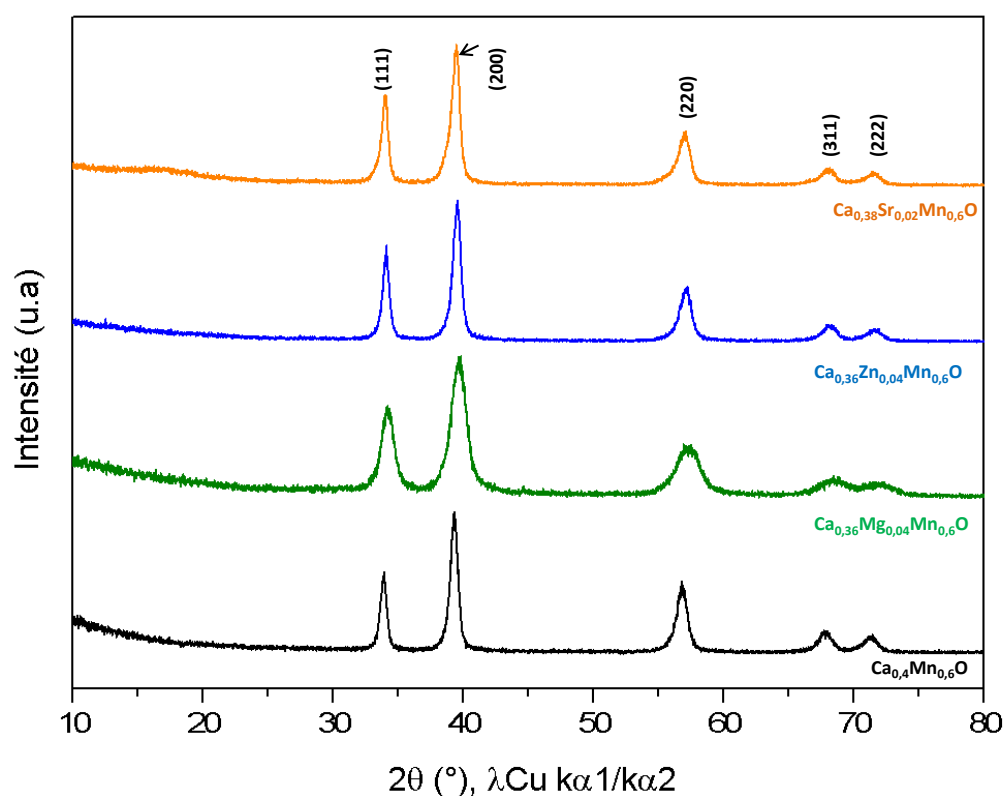


Figure II.5.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (en noir),  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (en vert),  $\text{Ca}_{0,36}\text{Zn}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (en bleu) et  $\text{Ca}_{0,38}\text{Sr}_{0,02}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (en orange) enregistrés en compteur de routine.

La diminution du paramètre de maille  $a$ , observée dans les cas des oxydes réduits  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0,36}\text{Zn}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  traduit bien la substitution de cations divalents non

réductibles de taille inférieure au  $\text{Ca}^{2+}$ . Pour l'oxyde substitué au  $\text{Sr}^{2+}$ , nous notons que les raies sont asymétriques. Cette asymétrie plus visible aux grands angles peut être liée à une hétérogénéité de composition. En effet, des épaulements sont identifiés à gauche des raies principales, ce qui pourrait provenir de la présence d'une composition minoritaire riche en  $\text{Sr}^{2+}$  avec un paramètre de maille plus grand. La phase majoritaire conserve le même paramètre de maille que la phase exempte de  $\text{Sr}^{2+}$ .

On note de plus, l'accroissement des largeurs à mi-hauteur associé probablement à une diminution de la taille des cristallites (ou une augmentation des micro-déformations) pour les compositions substituées, qui est exacerbé dans le cas de la composition substituée au  $\text{Mg}^{2+}$ .

Tableau II.5.6 : Paramètres issus des affinements de profil de type LeBail des oxydes  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{0,36}\text{Zn}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  et  $\text{Ca}_{0,38}\text{Sr}_{0,02}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  enregistrés en compteur de routine (Figure II.19). \* FWHM : Full Width at Half Maximum.

Compositions	a(Å)	FWHM(°)	CRp (%)	CR <sub>wp</sub> (%)	Chi <sup>2</sup>
$\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	4,583(1)	0,55	15,4	21,7	1,81
$\text{Ca}_{0,36}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	4,553(2)	0,85	20,0	22,9	1,88
$\text{Ca}_{0,36}\text{Zn}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	4,564(3)	0,67	16,1	22,1	1,88
$\text{Ca}_{0,38}\text{Sr}_{0,02}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	4,582(4)	0,77	16,4	20,2	2,03

### II.5.3.2 Influence des conditions expérimentales sur les températures de réduction

Comme remarqué dans le chapitre 1, les conditions expérimentales modifient les températures de réduction. Nous avons alors décidé de faire varier deux paramètres lors des étapes de réduction : les rampes de température et le débit de gaz, la nature du gaz n'ayant pu être modifiée. Le matériau étudié est l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Quelles que soient les conditions expérimentales, l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est totalement réduit en  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  et cristallise dans une maille NaCl comme détaillé au paragraphe précédent. La Figure II.5.14 présente les différentes ATG réalisées avec des conditions expérimentales différentes. Les pertes de masses à l'issue de la réduction varient de 0,5 à 1 %. Ce décalage peut être dû à la poussée aérostatique puisque la densité du fluide réducteur ou oxydant varie avec la température, il en résulte un phénomène de prise de masse apparente qui parasite la mesure. Ce phénomène est plus important lorsque le débit de gaz est plus important. Nous n'avons pas cherché à étudier ces ATG de façon quantitative, nous nous sommes limités à observer les températures de réduction aux minima des dérivées afin d'établir une tendance. Les données sont rassemblées dans le Tableau II.5.7.

Lorsque les rampes de température sont de 2°C/min, les températures relevées pour les deux étapes de réduction (aux minima locaux des courbes dérivées) sont de 440°C et de 480°C pour un débit 50 mL/min (courbe rouge), ces températures sont décalées de 5°C vers des valeurs plus basses pour un débit de 100 mL/min (courbe verte). L'influence du débit n'est donc pas particulièrement significative. En revanche, les rampes de températures modifient fortement les températures de réduction. Ainsi, la réduction de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  avec une rampe de 10°C/min s'effectue à plus haute température avec deux étapes (relevées aux minima locaux des dérivées) à 510°C et à 570°C. La rampe de température permet alors de modifier les cinétiques des réactions de réduction. Les rampes de températures seront donc à contrôler afin de pouvoir comparer plusieurs compositions entre elles.

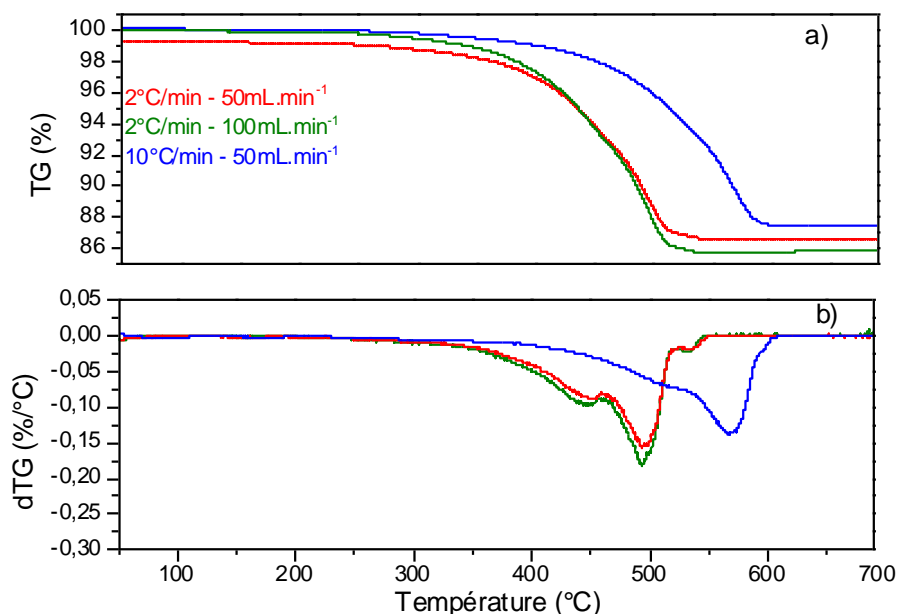


Figure II.5.14 : a) ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) avec différentes conditions expérimentales. La courbe rouge présente la réduction de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  effectuée avec une rampe de température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  et un débit de  $50\text{mL}/\text{min}$ , la courbe verte présente la réduction de ce même composé où seul le débit varie et il est de  $100\text{ml}/\text{min}$  et enfin la courbe bleue présente la réduction de ce même composé où la rampe de température est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et le débit de  $50\text{mL}/\text{min}$ . b) dérivées premières (dTG) suivant la même dénomination que les TG.

Tableau II.5.7 : Informations extraites des ATG et dTG présentées à la Figure II.5.14.

Dénomination des ATG/dTG	Rampe de température	Débit de gaz $\text{Ar}/\text{H}_2$ (5%)	Températures de réduction (minimums locaux des dTG)
Courbes rouges	$2^\circ\text{C}/\text{min}$	$50\text{ mL}/\text{min}$	$440^\circ\text{C}$ - $480^\circ\text{C}$
Courbes vertes	$2^\circ\text{C}/\text{min}$	$100\text{ mL}/\text{min}$	$435^\circ\text{C}$ - $475^\circ\text{C}$
Courbes bleues	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	$50\text{ mL}/\text{min}$	$510^\circ\text{C}$ - $570^\circ\text{C}$

### II.5.3.3 Mesures de réduction en température programmée ( $\text{H}_2$ -TPR) des oxydes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$

Comme décrit dans le chapitre 1, les profils de TPR mesurent la consommation de  $\text{H}_2$  en fonction de la température. La connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant l'expérience de TPR ainsi que la température  $T_{\text{max}}$  correspondant au maximum de réduction du composé constituent l'empreinte du matériau solide <sup>[30]</sup>. Ces mesures  $\text{H}_2$ -TPR (réalisées à Aubervilliers, RIC Solvay) sont complémentaires de l'ATG dans la mesure où elles vont nous renseigner uniquement sur les espèces réductibles en dehors de tous phénomènes de déshydratation ou de décarbonatation visualisés pendant les expériences d'ATG.

La Figure II.5.15 présente le profil de la réduction en température programmée ( $\text{H}_2$ -TPR) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10%),  $25\text{mL}/\text{min}$ , rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , effectuée sur  $200\text{ mg}$  de produit). Les volumes de  $\text{H}_2$  consommé lors de l'analyse  $\text{H}_2$ -TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10%) conduisent à une réduction de 96%. Ces légères variations du taux d'espèces réduites et des températures de réduction sont certainement dues aux cinétiques de réaction qui varient fortement selon les rampes de température comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent. Cette valeur est très proche de celle révélée par ATG conduisant à 100% de réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  (avec une rampe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure II.5.12)).

Le profil a été ajusté avec 3 fonctions gaussiennes en première approximation, de façon à mieux identifier les événements. A l'issue de la seconde étape, le manganèse acquiert une valence de +3 rendant les TPR cohérentes avec les profils des ATG. Le dernier événement correspond à la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . Chaque contribution peut être repérée par la température au maximum de la gaussienne (Tableau II.5.8).

La Figure II.5.12, présente la comparaison des profils des  $\text{H}_2$ -TPR des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en noir) et  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en vert). Les volumes de  $\text{H}_2$  consommé lors de l'analyse  $\text{H}_2$ -TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10%) conduisent à une réduction de 92% pour l'oxyde  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Trois étapes majoritaires sont visibles pour le composé substitué au  $\text{Mg}^{2+}$ , le premier événement est décalé vers les hautes températures. Quelle que soit la composition chimique de l'oxyde, à basse température, vers  $250^\circ\text{C}$  le premier phénomène de réduction serait probablement associé à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  de surface quelle que soit la composition.

La température correspondante au maxima de la réduction,  $T_{\text{max}}$  est de  $550^\circ\text{C}$  pour le composé non substitué et de  $514^\circ\text{C}$  pour le composé substitué au  $\text{Mg}^{2+}$ . Ces températures sont légèrement supérieures à celles évaluées lors des expériences d'ATG (lorsqu'on se réfère à la dernière température relevée au minimum des dérivées des courbes d'ATG Figure II.5.12). Tous ces résultats montrent clairement qu'un faible taux de  $\text{Mg}^{2+}$ , permet de moduler vers les plus basses températures la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  qui s'explique simplement par des effets de liaisons antagonistes.

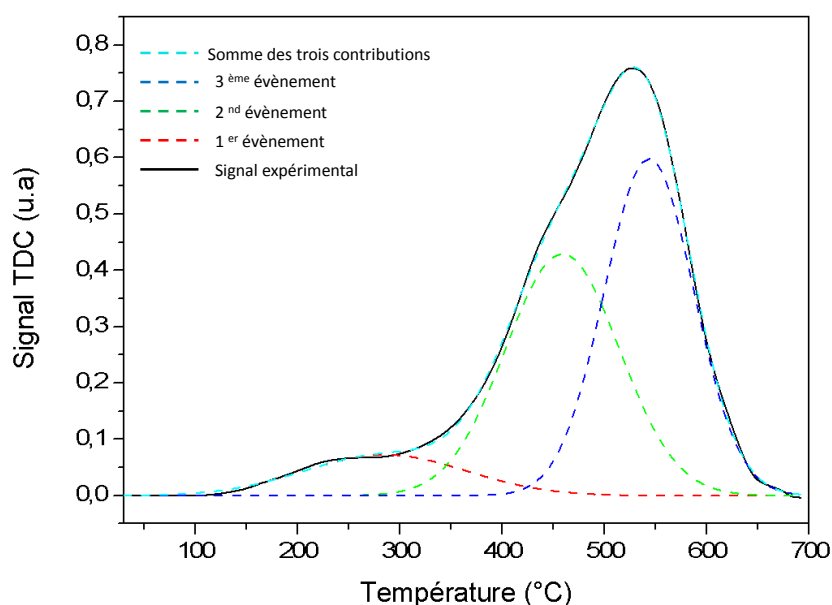


Figure II.5.15 : Profils  $\text{H}_2$ -TPR de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les différents événements sont ajustés avec une fonction gaussienne en première approximation.

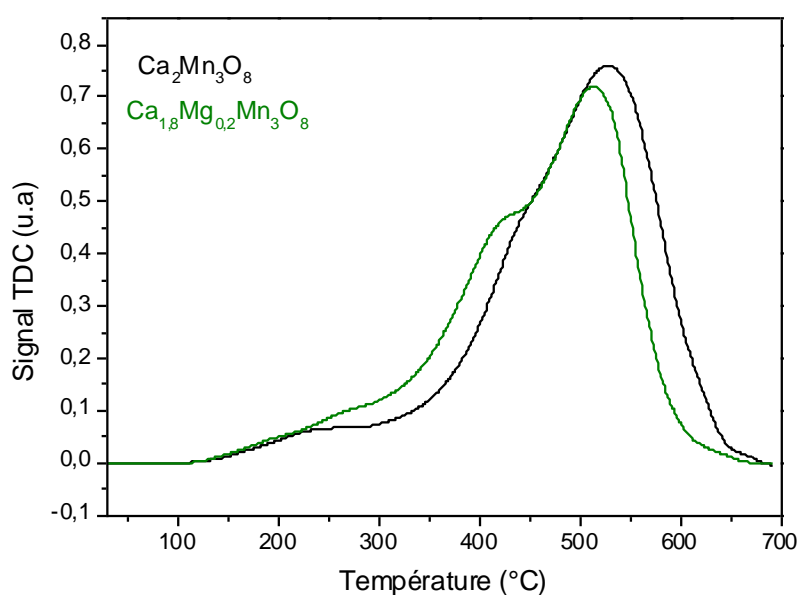


Figure II.5.16: Profils H<sub>2</sub>-TPR des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe noire) et  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe verte).

Tableau II.5.8 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (Figure II.5.12) et des profils H<sub>2</sub>-TPR (Figure II.5.16 et Figure II.5.15) des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ . \*Les  $T_{\text{max}}$  des ATG sont relevées aux minimums locaux des dérivées.

Compositions	ATG (Ar/H <sub>2</sub> (5%))		H <sub>2</sub> -TPR (Ar/H <sub>2</sub> (10%))		
	$T_{\text{max}}$ ATG*	% Mn <sup>4+</sup> Réductible	Consommation en H <sub>2</sub> (ml/g)	$T_{\text{max}}$	% Mn <sup>4+</sup> réductible
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	440°C, 480°C	100	185,5	280°C, 450°C, 550°C	96
$\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	380°C, 460°C	100	179,1	200°C, 280°C, 410°C, 514°C	92

#### II.5.3.4 Réoxydation et cyclages des compositions $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ (A=Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Sr<sup>2+</sup>)

Cette partie est consacrée à l'étude de la réoxydation des composés après traitement réducteur et de leur aptitude au cyclage (2 réductions). Après un premier traitement réducteur (Ar/H<sub>2</sub> (5%), 50mL.min<sup>-1</sup> avec une rampe de 10°C/min de 25°C à 700°C, le composé est réoxydé sous air sec avec la même rampe de température jusqu'à 700°C (courbe noire). Une seconde réduction dans les mêmes conditions que la première (courbe bleue) est ensuite effectuée. Ces conditions expérimentales sont valables pour tous les cyclages des oxydes.

II.5.3.4.a Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ 

La première réduction démarre à 450°C et se termine vers 620°C. La perte de masse évaluée pour la première réduction est de 11,04 % au lieu de 12,83 % en théorie. En fin de réduction la composition stabilisée est alors «  $\text{Ca}_{0,37}\text{Mn}_{0,55}\square_{0,09}\text{O}$  » avec 0,86 oxygène échangé par manganèse. Les températures et les pertes de masse relevées dans ce cas sont différentes de celles évaluées pour la réduction réalisée avec une vitesse plus lente (2°C/min) qui conduisait à la réduction totale du  $\text{Mn}^{4+}$ . Comme nous l'avons énoncé dans le paragraphe précédent, les conditions expérimentales influent sur la cinétique de réduction. Ainsi une vitesse trop rapide (sans palier plus long à haute température) ne permet pas d'atteindre la réduction totale en  $\text{Mn}^{2+}$ . Lors de la réoxydation qui s'amorce vers 300°C, un pseudo palier est visible entre 500°C et 650°C. La valeur de la prise de masse  $\Delta m/m$  en fin de palier ( $\Delta \text{O}/\text{Mn} \approx 0,7$ ) conduit à la formule «  $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3,5+}_3\text{O}_{7,5}$  » stabilisant une sous-stœchiométrie en oxygène par rapport à la composition mère  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et une valence mixte du Mn.

Bien que la seconde réduction débute 50°C plus tôt que la première, la température correspondant au premier maximum local de la dérivée conduisant à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  est légèrement décalée vers les hautes températures (5°C). Ces décalages de températures, peuvent provenir d'une modification de la microstructure comme le décrivent Valera *et al.* [31] et Reller *et al.* [32] pour d'autres manganites de calcium. Le taux d'oxygène échangé par manganèse lié à cette seconde réduction est de 0,82. Le composé réduit après ce cyclage cristallise dans une maille cubique de type NaCl. Une seconde réoxydation et une troisième réduction ont été réalisées, les courbes de la troisième réduction sont complètement superposables avec la seconde réduction ce qui pourrait traduire qu'un état d'équilibre d'un point de vue morphologique est atteint après un premier cycle redox (réduction-reoxydation).

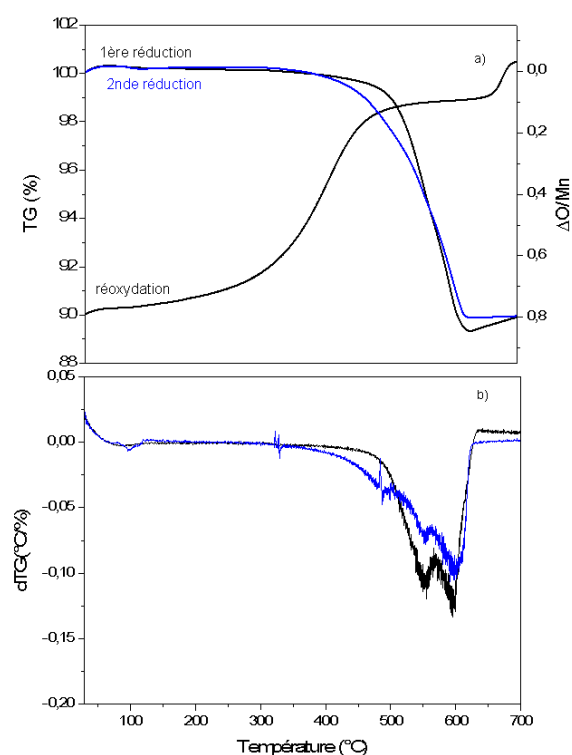


Figure II.5.17 : Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  par Analyse thermogravimétrique (ATG) : a) courbes de TG et b) dérivées premières.

Tableau II.5.9 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  cyclé par ATG (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , Figure II.5.17). Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ .

Composition		1 <sup>ère</sup> réduction	Réoxydation	2 <sup>nd</sup> réduction
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	$\Delta\text{O}/\text{Mn}$	0,86	0,84	0,82
	Température (°C)	450-620	150-700	400-620

Ainsi, afin de mieux quantifier le nombre d'oxygènes échangés lors d'un cycle redox, une rampe plus lente de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  a été réalisée pour le cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Ces analyses sont présentées sur la Figure II.5.18. De plus dans ces conditions, il convient de souligner que le manganèse se réduit à plus basse température (cf. paragraphe II.5.3.1.a, la réduction démarre vers  $350^\circ\text{C}$  au lieu de  $450^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Les valeurs des températures de réduction, pertes de masses et le nombre d'oxygène échangés par manganèse en fonction des rampes sont reportés dans le Tableau II.5.10.

La réoxydation débute vers  $200^\circ\text{C}$  avec une pente relativement faible et atteint un maximum vers  $350^\circ\text{C}$ . Entre 450 et  $650^\circ\text{C}$  environ, un palier qui est plus net dans ces conditions expérimentales apparaît, il correspond à une prise de masse de 9,7 % et conduit à la stabilisation d'un composé de valence mixte et de formule voisine de «  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7,3}$  ». Si au terme de la première réduction, 1 oxygène par Mn est bien échangé dans ces conditions expérimentales, la réoxydation n'est pas complète au terme de ce cycle et environ 0,9 oxygène par Mn sont récupérés. Nous remarquons que



d'un point de vue cinétique, ces systèmes sont lents en réoxydation et risquent d'être inadaptés à l'application visée. Notons que pour l'application, une formulation avec des métaux nobles et un support en céramique sont tout de même nécessaires, ce qui pourrait permettre d'accroître la cinétique de réaction.

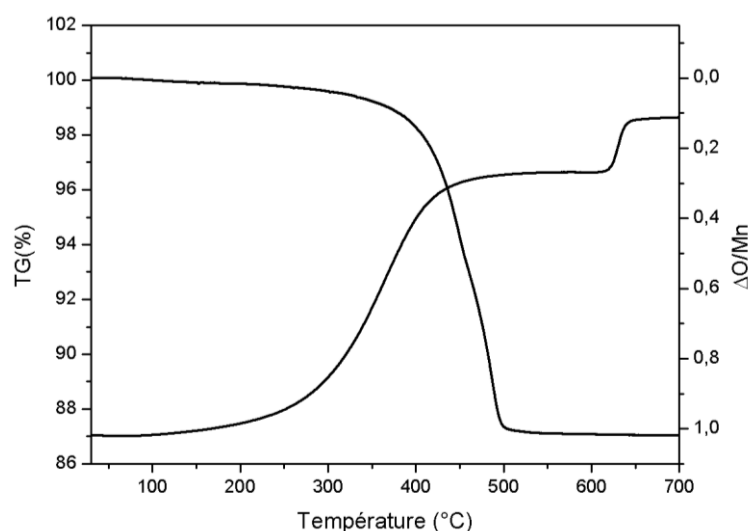


Figure II.5.18: Cycle de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  par Analyse thermogravimétrique (ATG) (rampe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Tableau II.5.10: Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  cyclé par ATG avec une rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure II.5.17) et une rampe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure II.5.18)

$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	1 <sup>ère</sup> réduction		Réoxydation	
Rampe ATG	$\Delta\text{O}/\text{Mn}$	$T^\circ\text{C}$	$\Delta\text{O}/\text{Mn}$	$T^\circ\text{C}$
$10^\circ\text{C}/\text{min}$	0,85	450-620	0,84	150-690
$2^\circ\text{C}/\text{min}$	1	350-510	0,91	150-650

La transition structurale d'un composé 2D lamellaire avec un enchainement des octaèdres par les arêtes à une phase de type NaCl avec un enchainement des octaèdres par les arêtes est complètement réversible lors de la réoxydation. Les diffractogrammes des rayons X du produit oxydé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_8\text{O}_8$ , du produit réduit  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  et du composé cyclé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  représentés à la Figure II.5.13 montrent la cyclabilité totale de ce système d'un point de vue structural, mais qui n'est pas optimal sur le plan redox. Les raies de diffraction sur composé cyclé semblent s'être affinées, ce qui conforterait l'hypothèse d'une modification de la microstructure après un cycle redox. La taille des cristallites semble alors être accrue (diminution des largeurs à mi-hauteur).

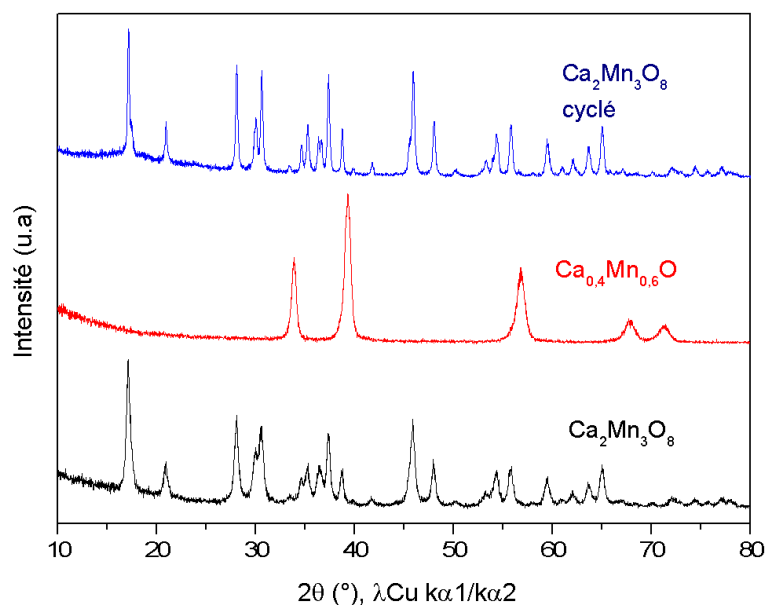


Figure II.5.19 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (maille monoclinique, G.E:  $C2/m$  (en noir), de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$  (en rouge), (maille cubique, G.E:  $Fm-3m$ ) obtenu après réduction par ATG (Figure II.5.7) et de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en bleu) obtenu après réoxydation en four (12h, air 700°C) montrant la cyclabilité de ce système..

Afin de comprendre les phénomènes en réoxydation et en particulier l'origine du plateau identifié entre 450°C et 650°C sur les courbes d'ATG, des caractérisations par diffraction des rayons X *in situ* sous air ont été effectuées sur un matériau étant réduit une seule fois en four sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) pendant 6 heures (cf. Figure II.5.8). Les trois premiers diffractogrammes sont enregistrés tous les 100°C (250°C, 350°C et 450°C) avec une rampe de 2°C/min, 30 minutes de stabilisation à la température désirée et un pas de 10 secondes de  $2\theta$  de 10° à 90°, puis à partir de 450°C les diagrammes des rayons X sont enregistrés tous les 50°C (Figure II.5.20).

Le composé  $\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$  se réoxyde totalement en  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  à 700°C. Néanmoins, le composé reste cristallisé dans un réseau NaCl jusqu'à 350°C. Lorsqu'il commence fortement à se réoxyder au-delà de 400°C, soit près de l'inflexion de la courbe d'ATG, la structure se dégrade et le matériau s'amorphise jusqu'à la température de cristallisation du composé, soit 700°C. Le composé réoxydé cristallise dans une maille monoclinique ( $C2/m$ ) construite sur la base d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  s'enchainant par les arêtes et formant des feuillets de type NaCl. La stabilisation d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  par oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  contribue à la création de lacunes cationiques dans le réseau NaCl. Or, un trop fort excès de lacunes associées à des octaèdres très distordus (Jahn Teller) conduit inévitablement à la destruction de ce réseau compact lors de la réorganisation complète des ions oxydés durant ces étapes redox.

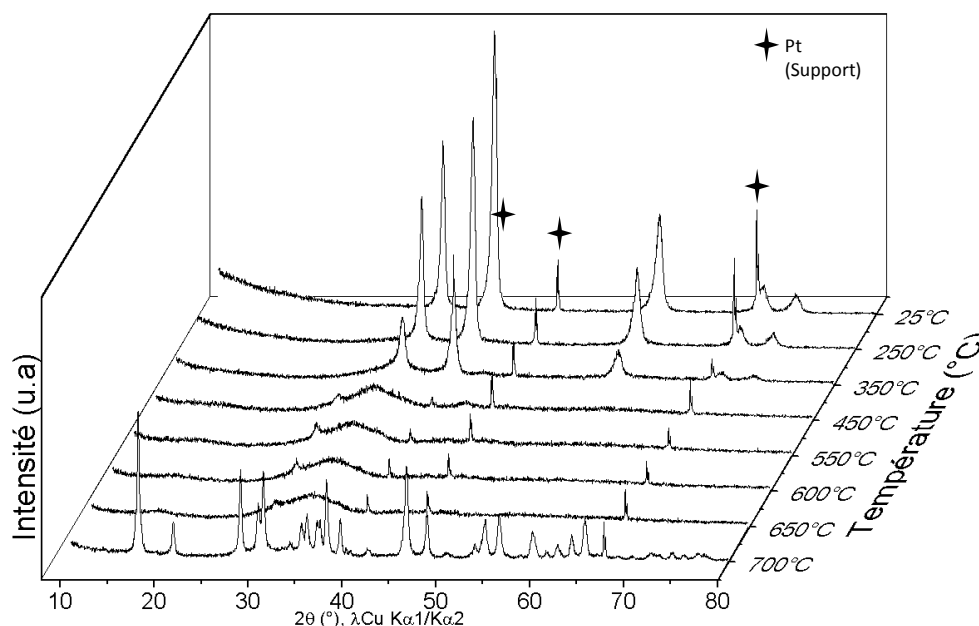


Figure II.5.20: Réoxydation in situ à l'air du composé réduit en four de formule  $\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$  suivie par diffraction des rayons X sur poudre en température (de 25°C à 700°C). Les réflexions dues au support en platine sont notées d'une étoile.

#### II.5.3.5 Cyclages des oxydes $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$ ( $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ )

Les différentes compositions substituées ont été cyclées par ATG dans les mêmes conditions que l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les profils d'ATG pour les oxydes  $\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  sont représentés aux Figures II.4.2.21-23, respectivement.

Compte tenu de l'allure des courbes, cette étude sera qualitative, nous regarderons les températures de réduction aux minimums locaux des dérivées. Ces allures sont inhérentes aux conditions opératoires, comme nous avons pu le voir au paragraphe II.5.3.2. Notons, que quelques traces d'eau qui seraient présentes dans le gaz oxydant (supposé être de l'air sec) pourraient également parasiter la mesure. Ainsi, à basse température des prises de masses parasites sont observées ce qui fausse les calculs des  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$ .

Comme attendu, les températures de réduction ne sont pas équivalentes aux valeurs relevées lors de la réduction de ces composés réalisée avec une rampe de 2°C/min. Les valeurs reportées dans le Tableau II.5.11, ci-dessous sont néanmoins cohérentes avec l'effet cinétique dû aux conditions expérimentales discuté précédemment. Les températures de réduction pour les oxydes substitués avec un cation de taille inférieure à  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sont plus basses que celles du composé parent, en accord avec le concept de la liaison antagoniste et l'étude de la réductibilité rapportée avec des rampes plus lentes. Dans le cas de l'oxyde substitué à  $\text{Sr}^{2+}$ , les températures de réduction sont quasi équivalentes à celles évaluées pour l'oxyde non substitué (Figure II.5.17). La rampe de température (trop élevée) dans ce cas, ne permet pas de visualiser l'effet de la substitution d'un cation de rayon ionique supérieur à celui du  $\text{Ca}^{2+}$ . De plus, notons que le taux de substitution du  $\text{Sr}^{2+}$  au  $\text{Ca}^{2+}$  est plus faible que celui des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .

Tableau II.5.11 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG, Figure II.5.21. à 18 Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . \* Les températures sont relevées aux minimums locaux des dérivées, compte tenu de la prise de masse tronquée à basse température.

Compositions	Températures (°C)		
	1 <sup>ère</sup> réduction *	Réoxydation	2 <sup>nd</sup> réduction *
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	550-590	150-700	555-590
$\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	550-540	150-700	510-550
$\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$	500-550	150-650	500-510
$\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$	545-580	150-700	550-600

Lors des cyclages nous remarquons que les courbes de TG entre la première (courbe noire) et la seconde réduction (courbe bleue) pour tous les oxydes sont légèrement décalées. Une évolution de la morphologie au cyclage pourrait en être à l'origine. En effet, dans les années 80, Reller *et al.* ont rapporté qu'après réduction de la phase Ruddlesden Popper  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  en  $\text{Ca}_2\text{MnO}_3$  sous  $\text{H}_2$ , la morphologie du composé évolue <sup>[32]</sup> et donne lieu à la formation de très petites cristallites qui diffèrent de la phase oxydée de départ. Dans notre cas, les composés réduits ne semblent pas être plus cristallisés que les composés oxydés (cf. DRX des produits réduits aux Figures II.4.24, II.5.19 et II.5.20 pour les composés  $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ , respectivement). Cependant, d'après les diagrammes de diffraction des rayons X présentés pour chaque composition après cyclage redox (composés réoxydés), il semblerait que la morphologie (taille des cristallites) ou le taux de micro déformations semble bien évoluer après un cycle redox. La phase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (Figure II.5.19) et les compositions substituées obtenues après un cycle sont mieux cristallisées avec une nette diminution de la largeur à mi-hauteur ce qui traduirait une augmentation de la taille des cristallites et/ou une diminution du taux de micro déformations. Egalement, lors de la réduction de la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$ , Varela *et al.* ont rapporté le même phénomène, la morphologie change de façon drastique (diminution de la taille des cristallites et agglomération des particules) après une réduction et elle est conservée lors de la réoxydation du composé <sup>[31]</sup>.

Lors de la réoxydation de ces compositions, le pseudo palier visible pour l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est toujours présent entre 450°C et 650°C pour la composition  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  conduisant à une formule «  $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}^{3,5+}_3\text{O}_{7,5}$  ». Pour les deux autres compositions ce pseudo palier ne peut plus être vraiment identifié comme un plateau. Il démarre 50°C plus tôt dans le cas du composé substitué au  $\text{Zn}^{2+}$  et 50°C plus tard dans le cas du composé substitué au  $\text{Sr}^{2+}$  par rapport à l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . L'influence du cation  $\text{A}^{n+}$  est visible à la fois lors de la réduction mais aussi lors de la réoxydation. Enfin ces composés se réoxydent dans une maille monoclinique de groupe d'espace  $\text{C2/m}$  de structure de type  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  aux abords de 700°C.

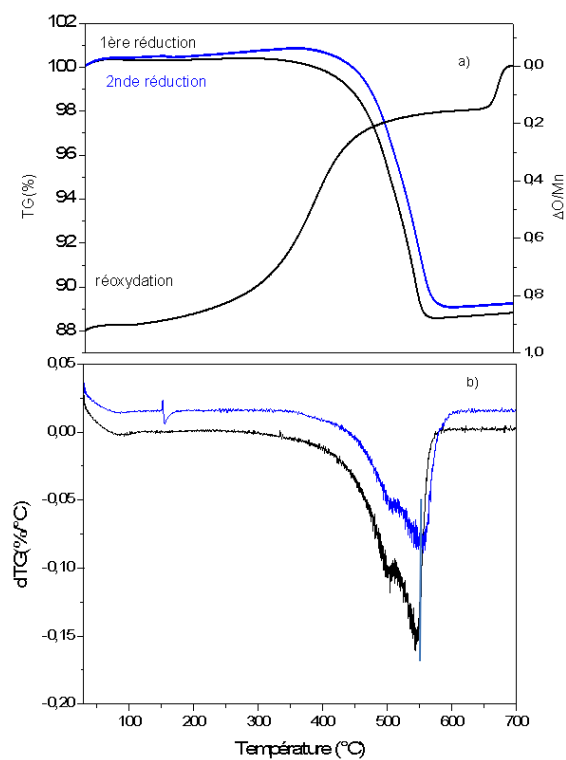


Figure II.5.21 : Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  par Analyse thermogravimétrique (ATG) : a) courbes de TG et b) dérivées premières.

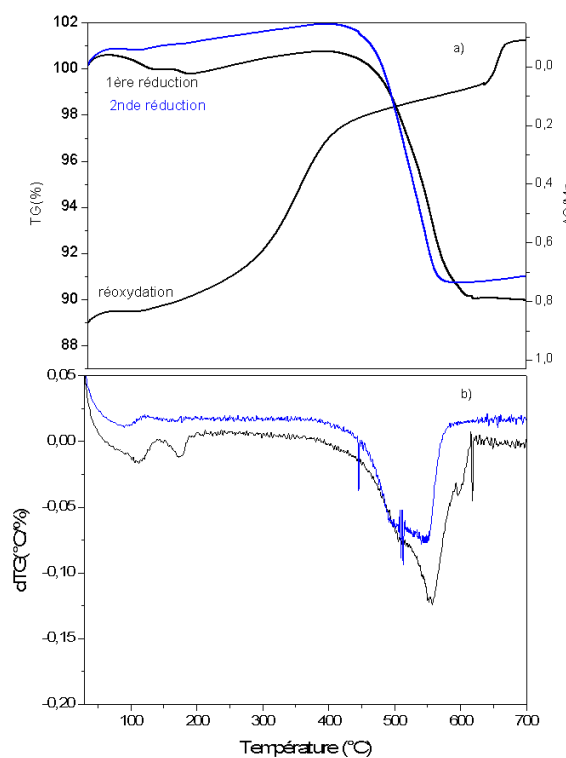


Figure II.5.22 : Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  par Analyse thermogravimétrique (ATG) : a) courbes de TG et b) dérivées premières.

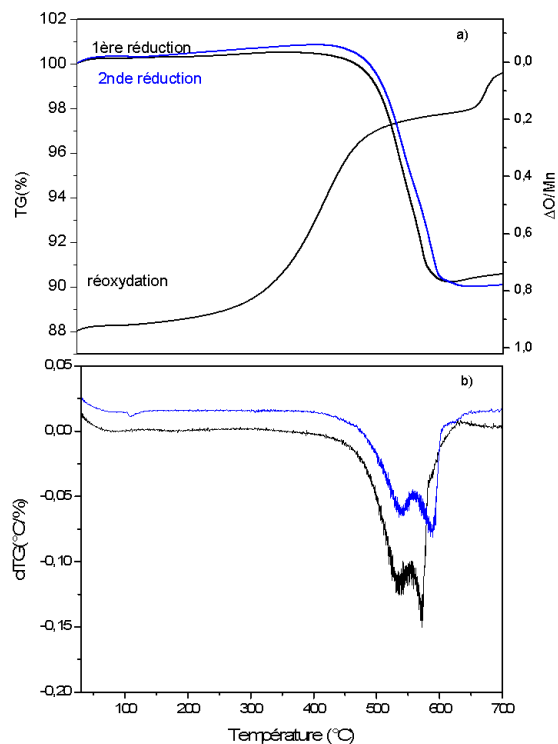


Figure II.5.23: Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  par Analyse thermogravimétrique (ATG) : a) courbes de TG et b) dérivées premières.

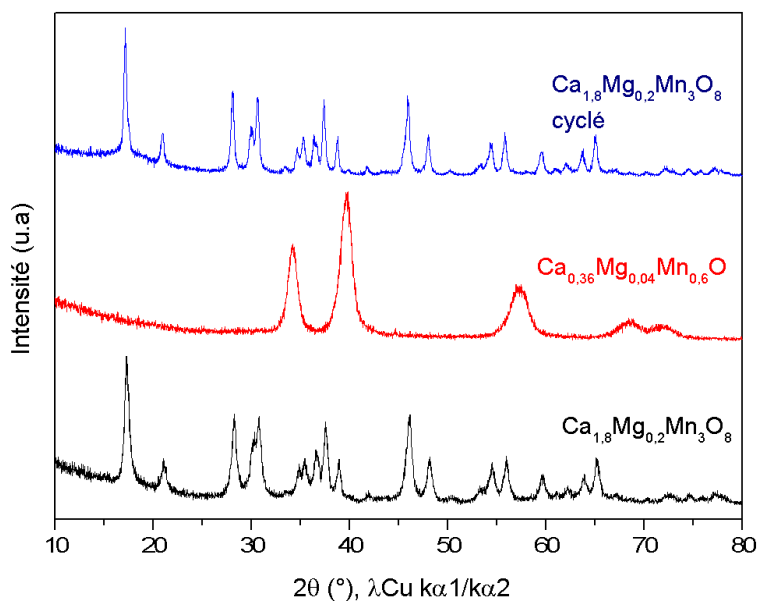


Figure II.5.24: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (maille monoclinique, G.E: C2/m (en noir), de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.36}\text{Mg}_{0.04}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$  (en rouge), (maille cubique, G.E: Fm-3m) obtenu après réduction par ATG (Figure II.5.21) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en bleu) obtenu après réoxydation en four (12h, air 700°C) montrant la cyclabilité de ce système.

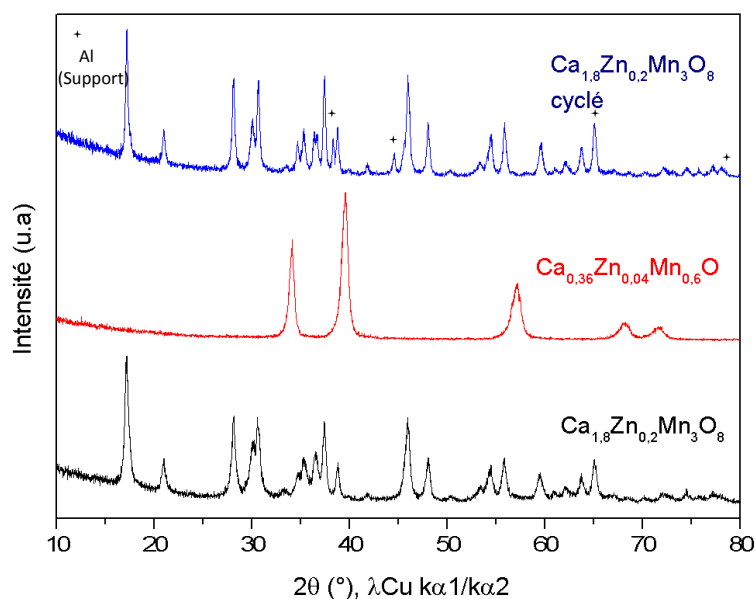


Figure II.5.25 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (maille monoclinique, G.E: C2/m (en noir), de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,36}\text{Zn}_{0,04}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (en rouge), (maille cubique, G.E : Fm-3m) obtenu après réduction par ATG (Figure II.5.22) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en bleu) obtenu après réoxydation en four (12h ,air 700°C) montrant la cyclabilité de ce système.

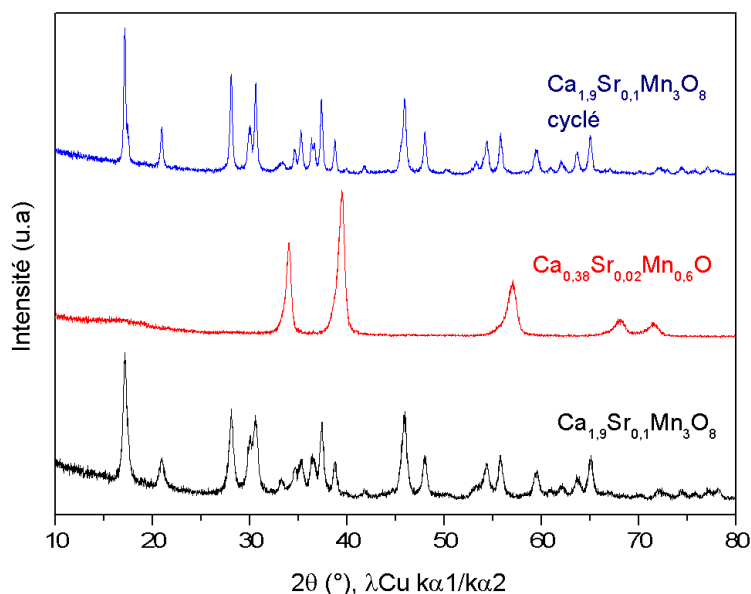


Figure II.5.26 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (maille monoclinique, G.E: C2/m (en noir), de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,38}\text{Sr}_{0,02}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  (en rouge), (maille cubique, G.E : Fm-3m) obtenu après réduction par ATG (Figure II.5.23) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en bleu) obtenu après réoxydation en four (12h ,air 700°C) montrant la cyclabilité de ce système.

Ces différentes analyses thermiques sous flux réducteur puis oxydant mettent en évidence la cyclabilité de ces systèmes d'un point de vue structural. Cependant les échanges d'oxygène par manganèse sont légèrement plus faibles que ce qui est attendu dans ces conditions. La cyclabilité des systèmes est donc atténuée, probablement à cause d'effets cinétiques comme nous avons pu le remarqué dans le chapitre 1.

En conclusion, les analyses des  $\text{H}_2$ -TPR et des ATG semblent donner les mêmes résultats quant à la capacité du  $\text{Mn}^{4+}$  à se réduire totalement en  $\text{Mn}^{2+}$  à des plages de température variant d'environ 250°C (début de réduction) à 620°C (fin de réduction) en passant par deux étapes majeures de réduction. La première étape peut être attribuée à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  et la seconde à la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . La réoxydation des composés semble s'établir entre 150°C et 700°C (selon la rampe de température). Les réductions des phases oxydées lamellaires avec des feuillettes de type NaCl vers des phases réduites 3D de type NaCl sont réversibles. Notons que les cyclage par ATG semblent montrer une cinétique assez lente, qui ne permet pas dans nos conditions opératoire d'échanger un oxygène par manganèse lors de la réoxydation. Les taux d'espèces réductibles tout comme les températures de réduction et d'oxydation varient notablement selon les vitesses de montée en température. La substitution du cation  $\text{A}^{2+}$  au  $\text{Ca}^{2+}$  permet de moduler les températures de réduction et ces modulations de températures peuvent s'expliquer par le concept de la liaison antagoniste.

#### II.5.4 Corrélation propriétés-structures pour des oxydes de connectivité différente à 100% de $\text{Mn}^{4+}$

Une dernière attention pourrait être portée sur la corrélation propriété redox/connectivité des octaèdres pour une même valence du manganèse ( $\text{Mn}^{4+}$ ). En se basant sur les résultats de la littérature prévoyant la réduction complète de la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$ , nous avons effectué des mesures de réduction par ATG (rampe de 10°C/min) sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) (Figure II.5.27). La réduction de  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  au sein de la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$  démarre 200°C plus tôt et se termine 80°C plus tôt que celle du composé lamellaire. Durant la réduction de la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$ , la première étape de réduction de 250°C à 420°C est associée à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ . Le composé stabilisé est de type pérovskite lacunaire, de formule  $\text{CaMnO}_{2.5}$  ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ) où tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$  sont en site de coordinence [5] (pyramide à base carrée) [33]. La seconde étape de réduction est donc attribuée à la réduction du  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  [42] où le composé réduit de formule  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$  cristallise dans une maille NaCl. Dans le cas de l'oxyde lamellaire  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , la réduction s'effectue également en deux étapes ( $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ), mais les températures de réduction sont plus élevées comme mentionné précédemment. L'énergie nécessaire pour arracher les oxygènes partageant des arêtes ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ) est plus importante que celle qui consiste à arracher des oxygènes localisés sur les sommets communs ( $\text{CaMnO}_3$ ).



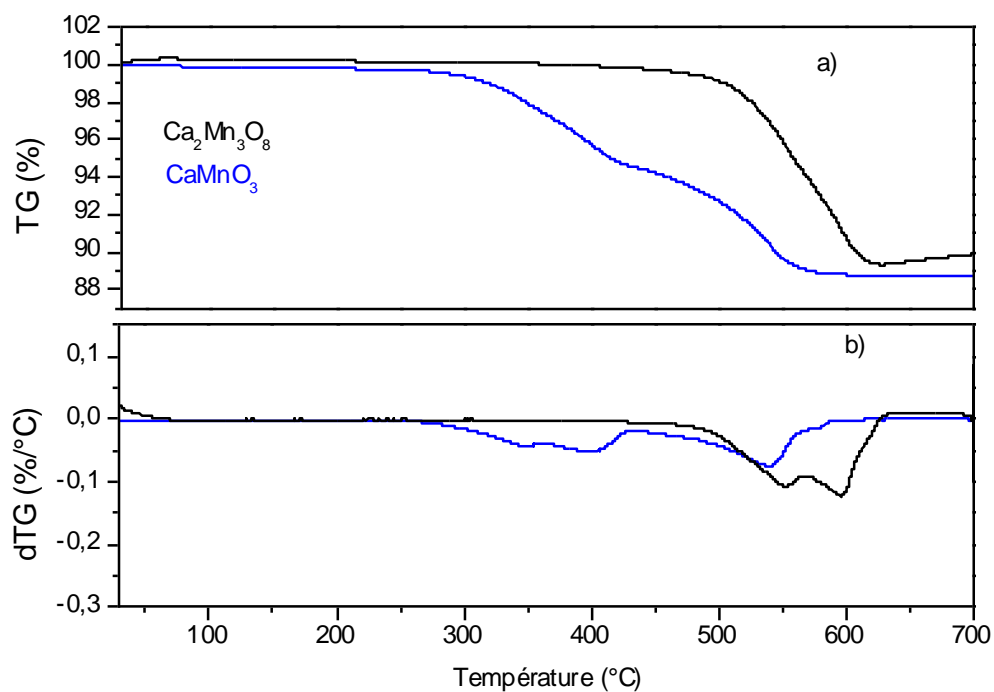


Figure II.5.27 : (a) Analyse thermogravimétrique (ATG) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe noire) et de l'oxyde  $\text{CaMnO}_3$  (courbe bleue) et b) les dérivées premières (dTG) sont présentées.

## II.6 Substitution d'un cation trivalent au manganèse

Nous avons montré par diffraction des rayons X *in situ*, que les composés  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$  stabilisés en réoxydation sur plateau d'ATG entre 450°C et 650°C sont amorphes. D'après les calculs expérimentaux issus des ATG, lors de la réoxydation du composé réduit, il s'avère que le plateau identifié entre 450°C et 650°C (Figure II.5.18) correspondrait à une valence intermédiaire  $\text{Mn}^{3,66+}$  soit une composition formelle «  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7,5}$  ». La stabilisation sous forme cristallisée de ces compositions n'a pas été possible. Des recuits *ex situ* de la variété réduite ont été testés à différentes températures et sous différentes atmosphères (air et Argon) et n'ont pas permis de stabiliser de phase intermédiaire cristallisée.

C'est pourquoi la stratégie de l'étude qui sera décrite dans cette partie repose sur la stabilisation d'oxydes contenant 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  dans une matrice de type «  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{8-x/2}$  » où M est un cation trivalent afin de respecter l'électroneutralité. L'aluminium de par son rayon ionique quasi égal à celui de  $\text{Mn}^{4+}$  (en coordinence 6,  $r(\text{Al}^{3+})=0,535 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Mn}^{4+})=0,53 \text{ \AA}$  <sup>[23]</sup>) s'avère être un bon candidat pour se substituer au  $\text{Mn}^{4+}$ . Un essai avec un autre cation trivalent tel que le  $\text{Fe}^{3+}$  de rayon ionique comparable au  $\text{Mn}^{3+}$  (en coordinence 6,  $r(\text{Fe}^{3+})=r(\text{Mn}^{3+})=0,645 \text{ \AA}$  <sup>[23]</sup>) a été également effectué. A la suite de la synthèse de ces matériaux par auto-combustion (citrate-nitrate), les cendres ont été recuites sous air à 700°C pendant 12 heures.

Les diffractogrammes des rayons X des compositions visées  $x(\text{Fe})=1$  et  $x(\text{Al})=1$  sont présentés aux Figures II.5.1.a et b (compteurs de routine), respectivement. Les diffractogrammes des rayons X montrent que les composés sont cristallisés. La composition contenant de l'aluminium cristallise dans une maille monoclinique de structure  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  tandis que le produit contenant du fer est polyphasé. Il présente une phase majoritaire de structure  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et une seconde phase de type perovskite lacunaire en oxygène, de formule  $\text{CaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  <sup>[34]</sup>, et de maille cubique notée par des triangles bleus sur la Figure II.6.1.b. Le rayon ionique du  $\text{Fe}^{3+}$  supérieur à celui du  $\text{Mn}^{4+}$  ne permet pas la stabilisation d'un oxyde pur dans de telles conditions. D'autres essais à plus faible taux de fer n'ont pas été réalisés. A noter que la surface spécifique de l'oxyde  $x(\text{Al})=1$  est de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pour rappel, la surface spécifique de la phase non substituée est de  $26 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'aluminium semble limiter le frittage, comme cela été annoncé dans la littérature, ce qui a pour effet d'induire une augmentation de la surface spécifique <sup>[35]</sup>.

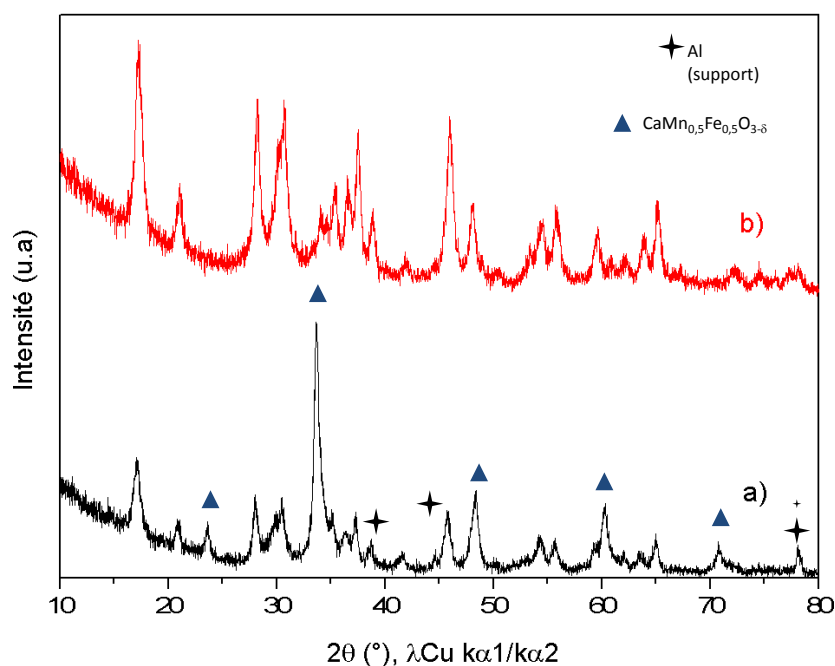


Figure II.6.1: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des oxydes de composition visée  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{M}_1\text{O}_{7.5}$  avec en a)  $M=\text{Al}^{3+}$  (maille monoclinique G.E: C2/m) et en b)  $M=\text{Fe}^{3+}$ , les compositions  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7.5}$  et  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3.8}$  sont identifiées.

### II.6.1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X sur poudre

Nous nous sommes intéressés à la solution solide  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{8-x/2}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ ). Les diagrammes des rayons X (compteurs lents) des différents composés obtenus sont présentés à la Figure II.6.2. Les composés semblent cristalliser dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/m de structure  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Aucune phase parasite n'est visible à l'échelle des rayons X.

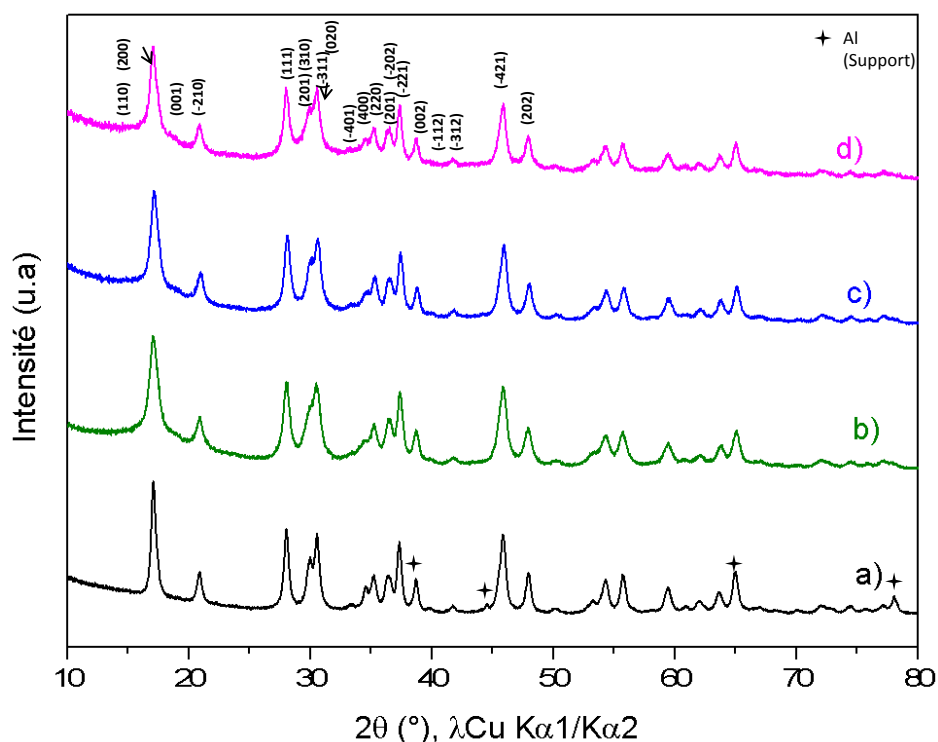


Figure II.6.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (compteurs lents) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et des oxydes substitués à l'aluminium, (maille monoclinique G.E: C2/m), a)  $x=0$ , b)  $x=0,5$ , c)  $x=1$  et d)  $x=1,5$ .

Des affinements de profils de type LeBail avec la fonction de profil Thompson Cox et Hastings ont été réalisés et semblent montrer que l'évolution des paramètres de maille est peu significative et non monotone (Figure II.6.3 et Tableau II.6.1). Le paramètre  $a$  (distance interfeuillet) est le plus impacté, bien que l'augmentation soit très légère. Les diagrammes de diffraction des rayons X, exempts d'impuretés, semblent sensiblement confirmer l'insertion de l'aluminium au sein de la matrice  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  malgré le faible changement des paramètres de maille. L'aluminium étant de taille quasi équivalente à celle de  $\text{Mn}^{4+}$ , ces résultats ne sont pas surprenants.

Il est toutefois difficile d'affirmer la pureté phasique du composé stabilisant un haut taux d'aluminium  $x=1,5$ , compte tenu des raies de diffraction très larges. Ce composé ne sera donc pas discuté dans la suite du manuscrit.

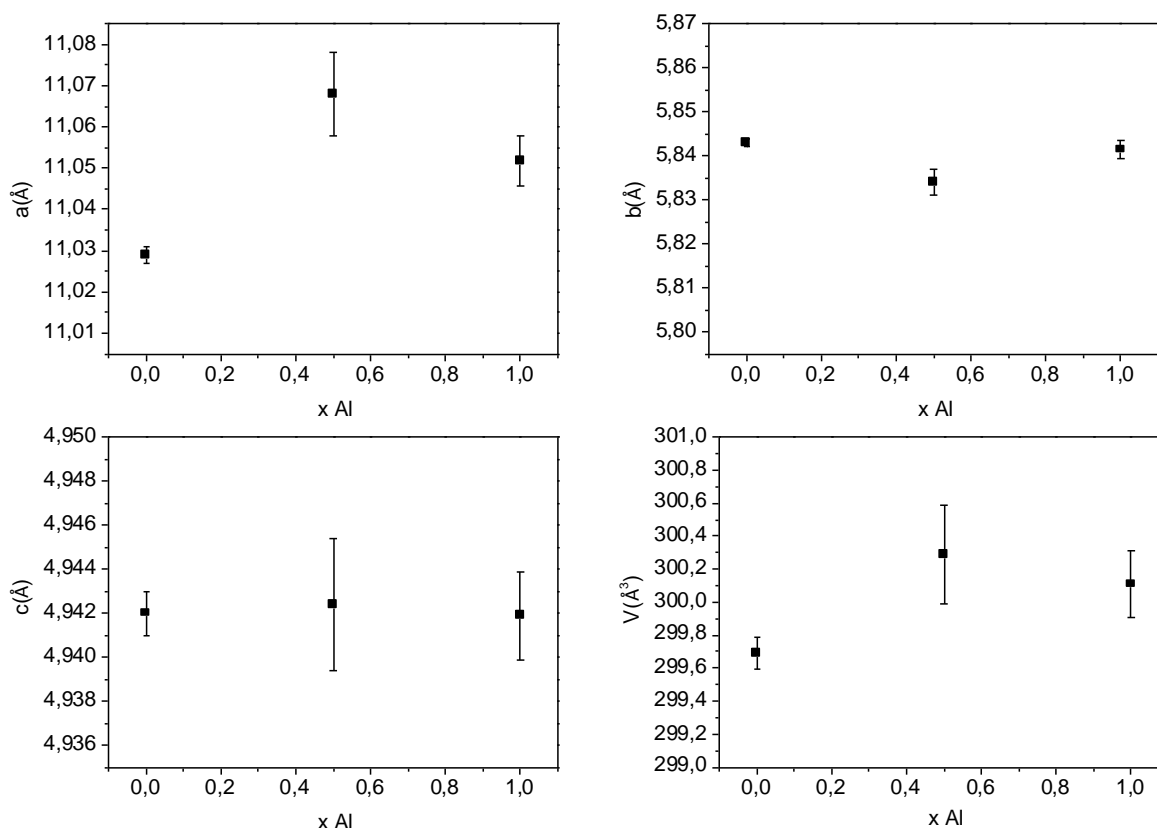


Figure II.6.3 : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'aluminium des composés substitués.

 Tableau II.6.1 : Paramètres de mailles issus des affinements de profil de type LeBail des composés de formule  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7,5}$ .

x (Al)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Crp	Crpw	Chi <sup>2</sup>
0 ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ )	11,0292(8)	5,8462(3)	4,9465(3)	109,801(4)	300,08(3)	7,84	9,08	1,99
0,5	11,067(3)	5,834(1)	4,942(9)	109,77(1)	300,3(1)	9,8	10,7	2,48
1	11,051(2)	5,8414(6)	4,9419(6)	109,782(7)	300,21(7)	10,3	11	2,08

L'affinement structural du composé formellement «  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$  » a été effectué par la méthode Rietveld (Figure II.6.4 (compteur Rietveld)). L'affinement est réalisé à partir du diagramme des rayons X sur poudre avec la fonction de profil Thompson Cox et Hasting (programme Fullprof®). Les paramètres de maille et les valeurs des paramètres conventionnels de confiance sont reportés dans le Tableau II.6.2. L'affinement de profil reste délicat dans le cas de ces compositions à l'aluminium puisque les raies de diffraction entre  $32^\circ$  et  $40^\circ$  sont larges et mal déconvoluées. Cependant, aucune phase constituée d'éléments Al/O, Ca/Al/O, Mn/Al/O ou Ca/Al/Mn/O répertoriée dans les bases de données n'a été identifiée en tant qu'impureté.

Compte tenu des deux numéros atomiques bien différents pour Mn (Z=25) et Al (Z=13), il a été possible de localiser l'aluminium dans les deux sites cristallographiques du manganèse (Tableau II.6.2). La proportion d'aluminium est quasi identique dans les deux sites, 31% d'ion  $\text{Al}^{3+}$  sont localisés dans le premier site le plus isotrope (M(1)) et 35% dans le site le plus distordu (M(2)). Les distances moyennes M-O dans les deux sites sont identiques (M(1)-O=1,905 Å et M(2)-O=1,902 Å). L'aluminium

semble contribuer à la symétrisation de la charpente. Ces distances sont cohérentes avec la stabilisation d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  (distance théorique pour un ion en coordinence 6,  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$  :  $r(\text{Mn}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}) = 1,96 \text{ \AA}$ ). Dans le site M(1), les distances équatoriales augmentent sensiblement à la substitution ( $\text{M}(1)-\text{O}1 = 1,916(7) \text{ \AA}$  dans la phase substituée et  $1,893(3) \text{ \AA}$  dans le composé non substitué), alors que les distances apicales  $\text{M}(1)-\text{O}2$  se contractent très légèrement. Dans le site M(2), la présence d'aluminium favorise une symétrisation affectant principalement le plan équatorial avec une forte diminution de la distance  $\text{M}(2)-\text{O}2$  ( $1,914(8) \text{ \AA}$  dans la phase substituée et  $2,010(4) \text{ \AA}$  dans le composé mère) associé à une faible augmentation de la distance  $\text{M}(2)-\text{O}3$ . L'octaèdre s'allonge sensiblement (légère augmentation de la distance apicale  $\text{M}(2)-\text{O}1$ ).

Sur la base de cette étude, nous pouvons confirmer que la valence du manganèse au sein de ce composé est +4, que les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont distribués équitablement dans les deux sites et que la présence d'aluminium favorise des octaèdres plus réguliers. La distance moyenne  $\text{Ca}-\text{O}$  est constante mais la distribution des distances au sein du polyèdre de coordination évolue, ce qui traduit des interactions entre les feuillets légèrement différentes.

Au regard des conclusions de l'état de l'art (chapitre 1), nous pouvons nous attendre à ce que les températures de réduction soient affectées, l'oxygène O2 étant moins labile à la substitution.

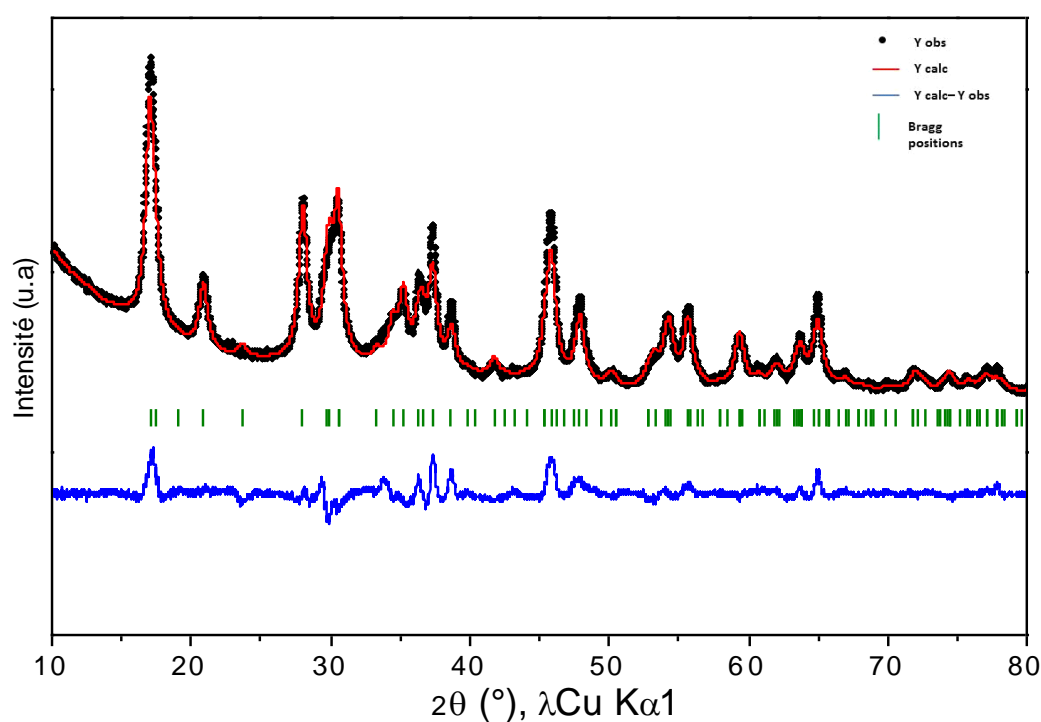


Figure II.6.4 : Affinement de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde substitué à l'aluminium  $x(\text{Al})=1$ , (G.E : C2/m, maille monoclinique). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir), et le diagramme de différence (en bleu) sont représentés.

Tableau II.6.2 : Positions atomiques et paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld de l'oxyde substitué à l'aluminium  $x(\text{Al})=1$  à partir du diagramme des rayons X sur poudre (Figure II.6.4). Les facteurs de confiance CRp, CRpw et RBragg sont mentionnés.

Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z	Biso [ $\text{\AA}^3$ ]	Occupation
Ca(1)	4i	0,7237(3)	0	0,6700(7)	0,94(5)	1
Mn(1)	2c	0	0	1/2	0,47(2)	0,688(8)
Al(1)	2c	0	0	1/2	0,47(2)	0,312
Mn(2)	4g	0	0,2496(6)	0	0,47(2)	0,656(8)
Al(2)	4g	0	0,2496(6)	0	0,47(2)	0,344
O1	8j	0,1025(5)	0,230(1)	0,404(1)	3,4(1)	1
O2	4i	0,5888(9)	1/2	0,899(2)	3,4(1)	1
O3	4i	0,589(1)	0	0,935(3)	3,4(1)	1
<b>Paramètres de maille G.E: C2/m</b>						
		a( $\text{\AA}$ )	b( $\text{\AA}$ )	c( $\text{\AA}$ )	$\beta(^{\circ})$	V( $\text{\AA}^3$ )
		11,048(5)	5,837(2)	4,941(2)	109,71(2)	299,9(2)
<b>Facteurs de confiance: CRp : 13,7% CRwp: 14,9% RBragg =6,43%</b>						

Tableau II.6.3 : Distances et valences déterminées par affinement Rietveld des composés  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $x(\text{Al})=0$  et  $\text{M}^*=\text{Mn}$ ) et du composé substitué à l'aluminium ( $x(\text{Al})=1$  et  $\text{M}^*=\text{Mn}/\text{Al}$ ) (Tableau II.6.2)). Les distances moyennes  $\langle \text{M}-\text{O} \rangle$  et  $\langle \text{Ca}-\text{O} \rangle$  et les écarts à la moyenne des distances sont mentionnés.

Atomes	Distances ( $\text{\AA}$ )	
	$x(\text{Al}) = 1$	$x(\text{Al}) = 0$
M(1)-O1	1,916(7) x4	1,893(3) x4
M(1)-O2	1,882(9) x2	1,908(6) x2
$\langle \text{M(1)-O} \rangle$ $  \text{M(1)-O} - \langle \text{M(1)-O} \rangle   / 6$	<b>1,905</b> <b>0,015</b>	<b>1,898</b> <b>0,0067</b>
M(2)-O1	1,941(8) x 2	1,922(3) x 2
M(2)-O2	1,914(8) x2	2,010(4) x2
M(2)-O3	1,85(1) x2	1,838(5) x2
$\langle \text{M(2)-O} \rangle$ $  \text{M(2)-O} - \langle \text{M(2)-O} \rangle   / 6$	<b>1,902</b> <b>0,033</b>	<b>1,924</b> <b>0,057</b>
Ca(1)-O1	2,191(6)x2	2,223(3) x2
Ca(1)-O1	2,473(7) x2	2,441(4) x2
Ca(1)-O2	2,418(8)	2,374(5)
Ca(1)-O3	2,28(2)	2,280(8)
$\langle \text{Ca(1)-O} \rangle$ $  \text{Ca(1)-O} - \langle \text{Ca(1)-O} \rangle   / 8$	<b>2,338</b> <b>0,116</b>	<b>2,331</b> <b>0,088</b>

Les matériaux semblent ainsi s'accommoder d'une sous-stoechiométrie anionique. Néanmoins, le manganèse +IV étant stabilisé dans un environnement octaédrique, il est difficile d'envisager une réduction de sa coordinence. Il est probable que le matériau s'adapte, *via* la formation de défauts ponctuels ou voire plus étendus renforçant dans les deux cas la connectivité par les octaèdres. Dans la structure moyenne, de façon aléatoire, certaines lacunes au sein des feuillettes seraient occupées par un ion métallique en coordinence octaédrique (au centre du feuillet vacant présent dans la structure  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (position (0,1/2,1/2)). Il y a donc localement dans le feuillet, un bloc compact de type NaCl dans l'environnement immédiat du défaut. Toutefois, une analyse des résidus électroniques sur la base des diffractogrammes X n'a pas permis de valider ces

hypothèses. Des études par diffraction de neutrons sur poudre et par microscopie électronique en transmission à haute résolution seraient pertinentes.

## II.6.2 Propriétés redox des oxydes substitués à l'aluminium

### II.6.2.1 Comparaison des propriétés de réductibilités du composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et des composés substitués à l'aluminium évaluées par ATG

La Figure II.6.5 illustre les profils d'ATG (rampe  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ ) de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et des deux compositions substituées à l'aluminium ( $x=0,5$  et  $x=1$ ). La substitution de l'aluminium au manganèse influe fortement sur les courbes de réduction en dépit des taux d'aluminium relativement bas et des évolutions structurales globalement mineures mais peut-être localement importante. Ainsi, les températures de fin de réduction relevées aux maxima locaux des dérivées (reportées dans le Tableau II.6.4) sont plus importantes en comparaison à l'oxyde non substitué. Nous avons mentionné précédemment que  $\text{Al}^{3+}$  permettait de symétriser les octaèdres et la distance Mn-O la plus longue présente dans l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  s'est fortement contractée avec la substitution à l' $\text{Al}^{3+}$ , aussi les oxygènes O2 sont moins labiles dans les compositions à l'aluminium.

L'ATG et sa dérivée première font état d'une perte de masse d'environ 4% à basse température  $80^\circ\text{C} < T < 300\text{--}350^\circ\text{C}$  repérée au maximum de la dérivée. Des analyses complémentaires présentes dans les paragraphes suivants ont montré que cette perte de masse pouvait être attribuée au départ d'espèce secondaires (carbonates, eau). Notons que pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , moins de 1% de perte de masse sont identifiées à basse température.

La réduction du manganèse s'amorce après  $300^\circ\text{C}$  et s'achève à  $620^\circ\text{C}$  pour l'oxyde le moins riche en aluminium, pour le plus riche en aluminium la réduction s'amorce à  $340^\circ\text{C}$  et se termine à  $600^\circ\text{C}$ . Les pertes de masses associées à cette réduction sont estimées à 12% et 10% pour  $x(\text{Al})=0,5$  et 1 respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles attendues pour une réduction totale du manganèse tétravalent en manganèse divalent. Les diagrammes de diffraction des phases réduites sont présentés à la Figure II.6.6.

Alors que la réduction du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  s'effectue en deux étapes, les mécanismes engagés dans le cas des composés substitués à l' $\text{Al}^{3+}$  semblent plus complexes. En effet 3 événements sont identifiés à partir des courbes des dérivées premières (pour le composé  $x(\text{Al})=1$  (courbe bleue), on observe un épaulement à gauche sur le pic principal de la dérivée à haute température). Dans le cas de ces composés substitués, il est possible que l'événement à plus basse température ( $420^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$  pour  $x(\text{Al})=0,5$  et 1 respectivement) soit associé à la réduction de surface, exaltée d'une part par une surface spécifique plus importante et d'autre part par une forte décarbonatation/déshydratation de surface des matériaux qui rend aussi les sites plus actifs. Cette hypothèse sera rediscutée lors de l'étude des matériaux en cyclage (paragraphe II.6.2.3).

Pour  $x(\text{Al})=0,5$ , les deux derniers événements sont cohérents avec l'évolution observée pour le composé parent, un décalage vers les hautes températures étant observé comme attendu (minimum de la dérivée). En effet, la symétrisation très forte des sites M(2) assistée par une forte diminution de la distance M(2)-O rend l'oxygène O2 beaucoup moins labile. Compte tenu du départ des espèces carbonatées (voir paragraphe II.6.3.2) à haute température, il n'est pas possible de procéder à une analyse plus quantitative.

Lorsque  $x(\text{Al})=1$ , les deux derniers événements sont moins dissociés (un pic sur la dérivée première avec un épaulement marqué à gauche). Le taux d'aluminium étant plus élevé dans ce



matériau, on peut s'attendre à la présence de défauts ponctuels et/ou étendus plus nombreux pour accommoder une plus forte sous-stœchiométrie en oxygène apparente. Il peut en résulter une complexité d'étapes liées à une évolution plus marquée des connectivités à l'échelle locale. A noter toutefois, que là encore, la réduction de cœur apparaît à plus haute température que pour le composé non substitué.

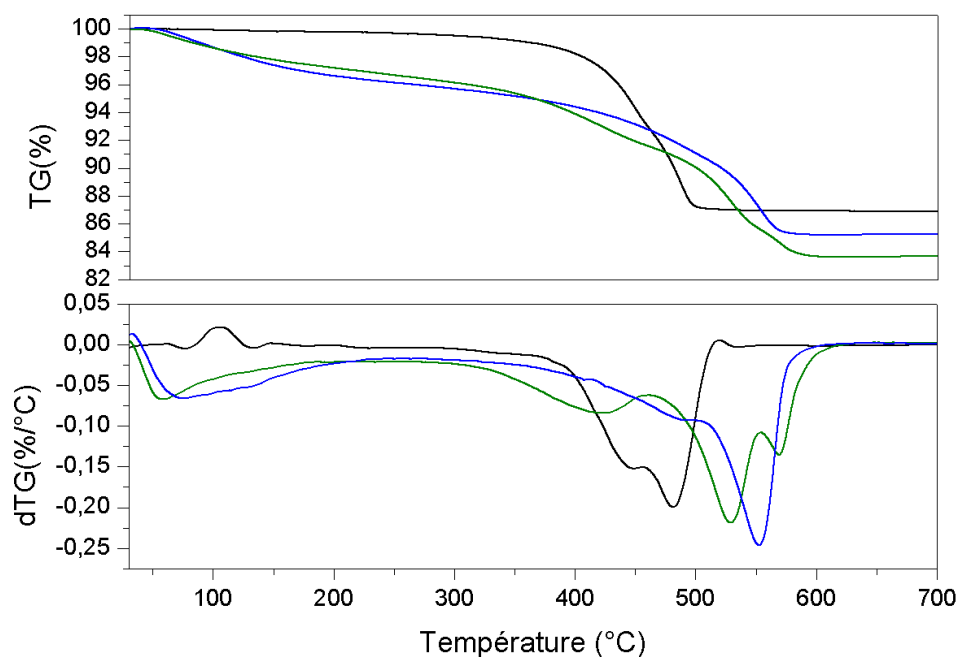


Figure II.6.5 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et dérivées premières des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe noire) et des composés substitués avec  $x=0,5$  (courbe verte) et  $x=1$  (courbe bleue). Les dérivées premières suivent les mêmes dénominations.

Tableau II.6.4 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique de la Figure II.4. \*La perte de masse est estimée d'après les courbes expérimentales en soustrayant la perte de masse attribuée au départ des carbonates et de l'eau.

Compositions	$\Delta m$		Réduction $\text{Mn}^{4+}$ en $\text{Mn}^{2+}$ estimée*	% $\text{Mn}^{4+}$ réductible	Formule chimique Théorique après réduction	Températures de réduction
	Théorique	Expérimental				
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	12,83%	13,10%	-	100	$\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	350°C-510°C
$\text{Ca}_2\text{Mn}_{2,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7,75}$	11,3%	15,8%	12%	100	$\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,48}\text{Al}_{0,09}\square_{0,05}\text{O}$	300°C-620°C
$\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Al}_1\text{O}_{7,5}$	9,49%	14,83%	10%	100	$\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$	380°C-600°C

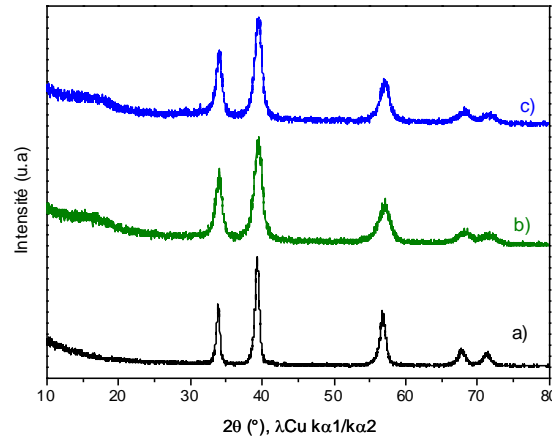


Figure II.6.6: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés a)  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  ( $x=0$ ), b)  $\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,48}\text{Al}_{0,09}\square_{0,05}\text{O}$  ( $x=0,5$ , phase oxydée) et c)  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$  ( $x=1$ , phase oxydée).

Le paramètre de maille (affiné avec la fonction de profil de Thompson Cox et Hasting à l'aide du logiciel Fullprof<sup>®</sup>) évolue plus fortement dans la solution solide réduite en raison d'une forte différence des rayons ioniques entre  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  (rappelons qu'en coordinence [6]  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,83 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Al}^{3+}) = 0,54 \text{ \AA}$  [23]). Le profil relativement symétrique des raies de diffraction témoigne d'une distribution statistique des cations dans la matrice de type NaCl et par transposition, l'insertion de l'aluminium dans la matrice oxydée. De plus, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies confirme l'évolution de la morphologie vers des tailles de cristallites plus faibles et/ou un taux de micro-déformations conséquent (lié à un taux important de lacunes cationiques dans le réseau de type NaCl dû à la stabilisation des ions  $\text{Al}^{3+}$ ).

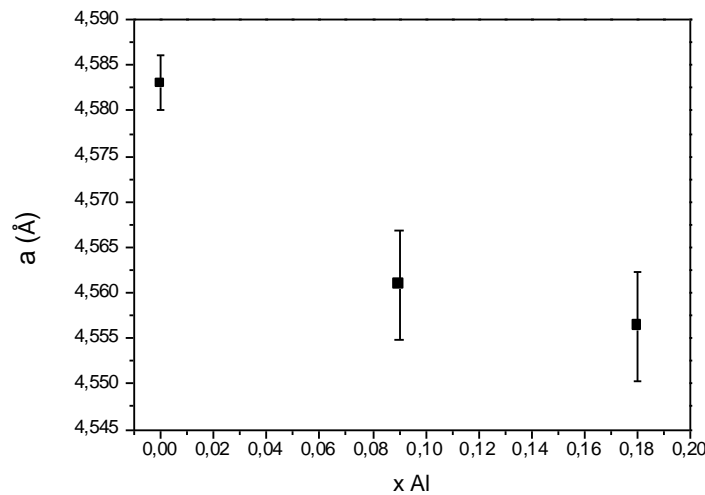


Figure II.6.7 : Variations du paramètre de maille des compositions réduites  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  ( $x=0$ ),  $\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,48}\text{Al}_{0,09}\square_{0,05}\text{O}$  ( $x=0,5$ , phase oxydée) et  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$  ( $x=1$ , phase oxydée).

Tableau II.6.5 : Paramètre de maille des compositions réduites  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  ( $x=0$ ),  $\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,48}\text{Al}_{0,09}\text{O}$  ( $x=0,5$ , phase oxydée) et  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\text{O}$  ( $x=1$ , phase oxydée) issus de l'affinement de profil de type LeBail.

Compositions	a(Å)	FWMH (°)	CRp (%)	CR <sub>wp</sub> (%)	Chi <sup>2</sup>
$\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$	4,583(1)	0,55	15,4	21,7	1,81
$\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,48}\text{Al}_{0,09}\text{O}$	4,561(2)	0,96	18,1	21,2	1,28
$\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\text{O}$	4,555(2)	1,03	18,6	21,8	1,41

### II.6.2.2 Comparaison des propriétés de réductibilité des oxydes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et de l'oxyde substitué à l'aluminium ( $x=1$ ) évaluées par réduction programmée en température ( $\text{H}_2$ -TPR)

Les profils de TPR de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et de l'oxyde substitué à l'aluminium sont présentés à la Figure II.6.8 (les informations extraites des profils de TPR sont reportées au Tableau II.6.6). Comme attendu, le composé substitué à l'aluminium se réduit à plus haute température ( $T_{\text{max}}=539^\circ\text{C}$ ) que l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , et 92% du  $\text{Mn}^{4+}$  est réduit lors de ces expériences. Le taux de manganèse réductible inférieur à celui évalué lors de l'ATG peut être dû à un effet cinétique. La première étape de réduction peut être attribuée à une réduction de surface. Les deux étapes de réduction à  $T>350^\circ\text{C}$  sont attribuées à la réduction du manganèse de cœur et elles s'effectuent à plus haute température avec l'aluminium. La dernière étape ( $T_{\text{max}}=650^\circ\text{C}$ ) semble ne pas être terminée (pas de retour total à la ligne de base), ce qui pourrait expliquer les 8% de manganèse non réduits.

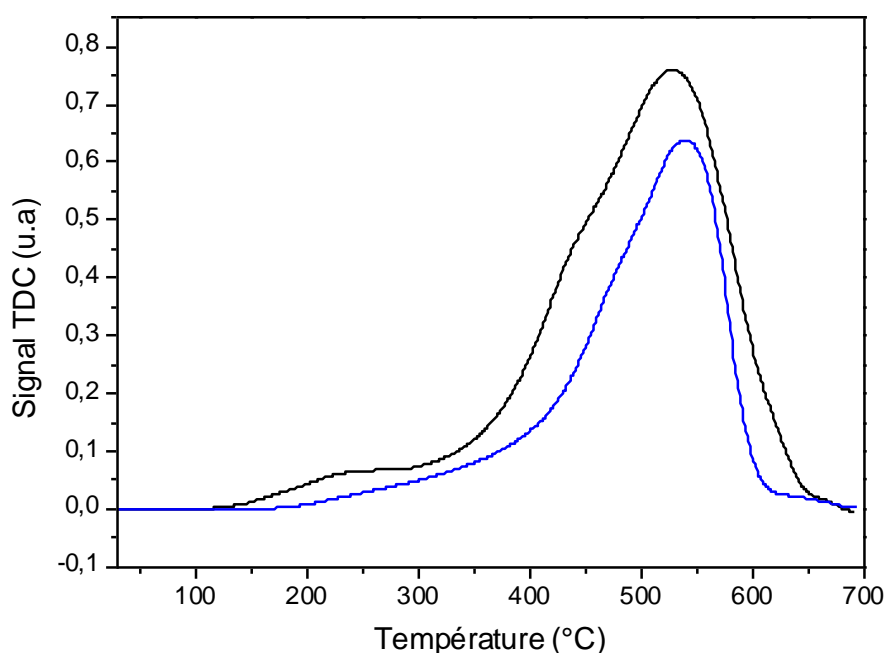


Figure II.6.8 : Profils des  $\text{H}_2$ -TPR des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (courbe noire) et  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$  (courbe bleue).

Tableau II.6.6 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique et (Figure II.6.5) et des profils  $\text{H}_2$ -TPR (Figure II.6.8) des oxydes  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$ . \*Les  $T_{\text{max}}$  pour les ATG sont relevées aux minima locaux des dérivées.

Compositions	ATG (Ar/ $\text{H}_2$ 5%)		$\text{H}_2$ -TPR		
	$T_{\text{max}}$ ATG*	% $\text{Mn}^{4+}$ Réductible	Consommation en $\text{H}_2$ (ml/g)	$T_{\text{max}}$	% $\text{Mn}^{4+}$ Réductible
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	440°C, 480°C	100	185,5	250°C, 450°C, 550°C	96
$\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$	480°C, 550°C	100	130,5	250 °C, 550 °C, 650°C	92

### II.6.2.3 Cyclage du composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$ par ATG

Le cyclage de ce composé est réalisé dans les mêmes conditions que celui décrit au paragraphe I.4.3.5.

La première réduction suit le même profil que celui décrit auparavant à 2°C min, seule la température de fin de réduction est différente. En effet, comme discuté précédemment les températures de réduction se décalent vers des valeurs plus hautes lorsque les rampes de température sont plus fortes. La réduction du manganèse semble s'amorcer vers 400°C. Il est remarquable que la perte de masse totale associée à la première réduction soit identique à celle de l'ATG décrite au paragraphe précédent.  $\text{Mn}^{4+}$  se réduit totalement en  $\text{Mn}^{2+}$  (9% de perte de masse) et les premières pertes de masse à basse température (4% de perte de masse) peuvent être associées au départ de l'eau et des carbonates présents dans ce composé. La réoxydation du composé s'effectue à partir de 150°C et ce jusqu'à 700°C sans passer par le pseudo palier qui a été identifié sur le composé non substitué  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Le gain de masse associé à cette réoxydation sous air sec ne permet pas de remonter à la valeur révélée lors de la réduction, il est alors de  $\Delta m/m=7\%$ . En partant de l'hypothèse où après cette première réduction tout le  $\text{Mn}^{4+}$  est réduit en  $\text{Mn}^{2+}$  et stabilise une composition de formule  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$  comme identifié précédemment la formule chimique du composé réoxydé serait  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_7$  stabilisant alors  $\text{Mn}^{3,5+}$ . Vers 700°C le composé ne cesse de se réoxyder, en effet, la prise de masse est croissante. L'allure de la courbe de la seconde réduction est très différente par rapport à la première. Jusqu'à 320°C aucune perte n'est identifiée, la réduction se termine à 580°C associée à une perte de masse de 7,3 % stabilisant un composé réduit contenant 100% de  $\text{Mn}^{2+}$  de structure type NaCl d'après l'analyse par diffraction des rayons X, (Figure II.6.10, compteur de routine). La perte de masse de la seconde réduction est bien la même que celle observée lors de la réoxydation. Cette seconde réduction a lieu à des températures plus basses que la première, ce point sera rediscuté dans le paragraphe II.5.3 Le tableau associé aux pertes de masse est présenté dans le Tableau II.6.7. Ainsi après une première réduction l'eau et les carbonates sont éliminés puis les étapes redox se produisent autour d'une composition «  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_7$  ». Ces résultats semblent confirmer les hypothèses préliminaires. Concernant la perte de masse (4%) observée en première réduction en deçà de 300°C, elle est attribuée à une déshydratation couplée à une décarbonatation comme en attestent les analyses ATG couplées spectrométrie de masse réalisées sous Ar (paragraphe II.5.3.2 mentionné par la suite).

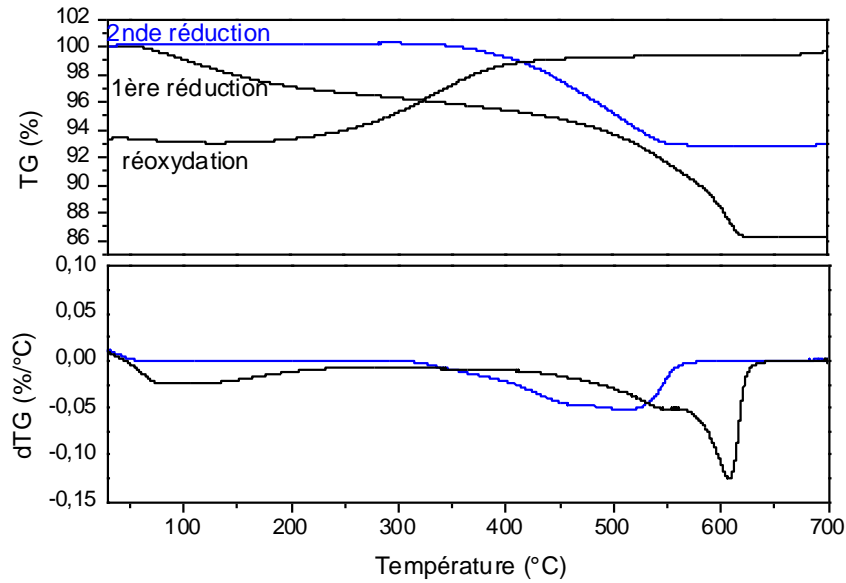


Figure II.6.9 : Cyclage de l'oxyde substitué  $x(\text{Al})=1$  par analyse thermogravimétrique (ATG). Les dérivées premières sont proposées.

Tableau II.6.7 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (Figure II.6.9).

	1 <sup>ère</sup> réduction	Réoxydation	2 <sup>nde</sup> réduction
$\Delta m/m$ ( $\text{Mn}^{4+}$ en $\text{Mn}^{2+}$ )	9, 6% (+4% carbonates/eau)	7%	7,3%
T°C	430°C-640°C	150°C-700°C	320°C-560°C
Formules chimiques	$\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$	« $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_7$ »	$\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$

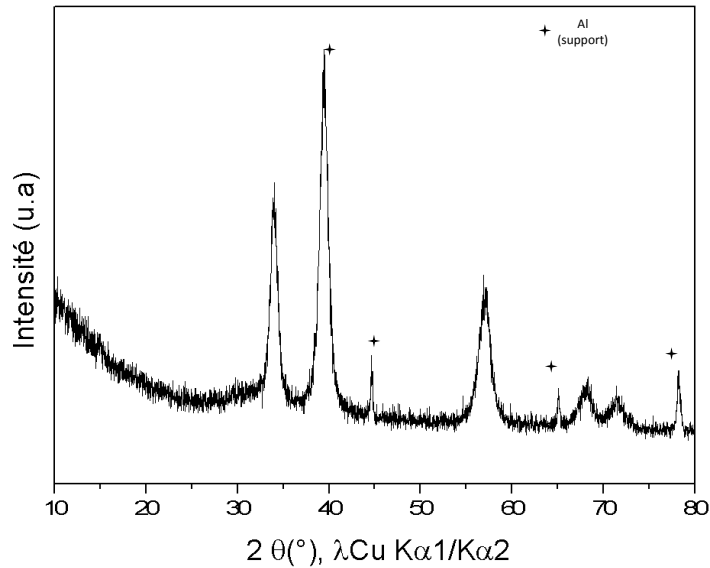


Figure II.6.10 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé réduit  $\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,36}\text{Al}_{0,18}\square_{0,09}\text{O}$  issu de l'ATG après la seconde réduction (Figure II.6.9).

Il nous a alors semblé indispensable de chercher à identifier la nature des espèces partantes en réduction à basse température.

### II.6.3 Caractérisations complémentaires des oxydes substitués à l'aluminium

#### II.6.3.1 Mesures par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans le but d'identifier les différents groupements moléculaires stabilisés au sein du composé de référence  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et du matériau où l'aluminium est substitué au manganèse ( $x\text{Al}=1$ ). Afin de s'affranchir de toute trace d'eau liée au mélange de KBr à l'oxyde inhérente aux mesures DRIFT en réflexion diffuse, (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), nous avons réalisé les mesures par spectroscopie infrarouge en Réflexion Totale Atténuée (ATR) où l'avantage de cette technique est d'éliminer toute matrice.

Les spectres infrarouge sont enregistrés avec un appareil de type SHIMADZU IRAffinity-1. Les échantillons sous forme de poudre ont été analysés avec une cellule en diamant (GladiATR-10, avec un angle incident de  $45^\circ$ ). La Figure II.6.11 représente les spectres des compositions  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et le composé substitué  $x(\text{Al})=1$  enregistrés à température ambiante. Les deux échantillons ont été synthétisés dans les mêmes conditions et ont subi le même recuit. La différence entre ces deux spectres infrarouge se situe dans les régions  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ . La composition à l'aluminium semble montrer une bande large de faible intensité centrée autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  signature de groupement hydroxyle ou d'eau, tandis que cette bande large n'est pas visible pour le matériau  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . La littérature sur l'analyse des spectres IR est très controversée et il est difficile de conclure sur l'attribution de chaque bande. L'épaule visible à  $900\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du composé où l'aluminium se substitue au manganèse pourrait être assigné aux vibrations des liaisons Al-OH<sup>[36]</sup>. Ainsi, la bande plus intense correspondant aux vibrations Al-O semble être présente vers  $700\text{ cm}^{-1}$ <sup>[37]</sup>. Notons que cette bande est superposée avec celle du carbonate ce qui rend difficile la confirmation de sa présence. Les bandes entre  $1600$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux différents modes de vibration des carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[36]</sup>. La bande d'élongation de l'eau  $\nu\text{OH}_2$  corrélée à celle des OH devrait être présente vers  $1660\text{ cm}^{-1}$  dans le cas où de l'eau physisorbée ou inter feuillet serait présente. Par ATR, il est difficile de voir cette bande qui semble être quand même présente et pourrait être noyée dans le massif centré sur  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Des auteurs ont rapporté la possibilité de stabiliser des oxydes de type  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ <sup>[38]</sup> par décomposition de carbonates mixtes avec de faibles quantités d'OH identifiées par spectroscopie infrarouge. Une autre étude, largement citée, rapporte des mesures par spectroscopie FTIR sur le composé  $\text{MnOOH}$  et il est vrai que les bandes correspondantes à tous les modes de vibration O-H à  $2600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1900\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  mises en évidence dans cette étude, ne sont pas présentes dans notre cas<sup>[39]</sup>, ce qui semble exclure la formation d'un oxy-hydroxyde. En conclusion, cette analyse par ATR met en exergue une forte quantité de carbonates dans le matériau qui pourraient masquer le signal d'eau physi- ou chimisorbée. De plus, les fortes surfaces spécifiques rapportées pour ces matériaux favorisent probablement une adsorption en surface de ces espèces.

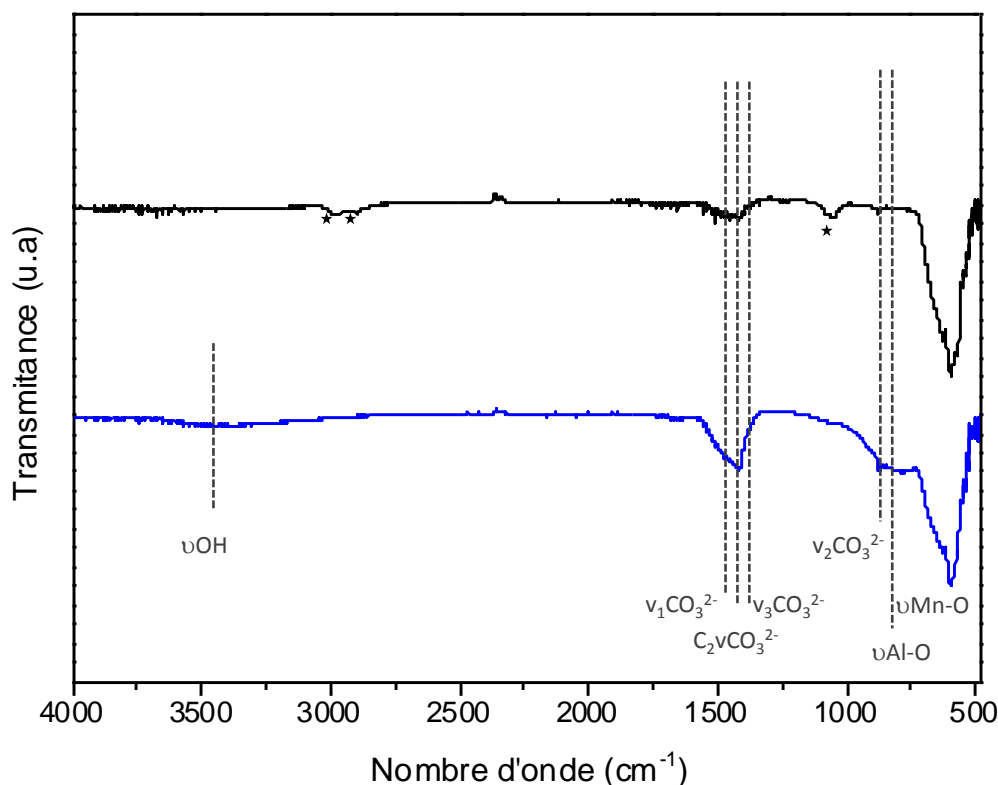


Figure II.6.11 : Spectres infrarouge des composés  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en noir) et  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7,5}$  mesurés de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  en ATR-FTIR. Les bandes associées aux impuretés organiques sont repérées par une étoile.

### II.6.3.2 Analyse thermogravimétrique sous Ar couplée spectrométrie de masse

La courbe d'ATG couplée avec la spectrométrie de masse en fonction de la température sous Argon est représentée sur la Figure II.6.12. La rampe de température est de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  et le débit de gaz est de  $50\text{ ml}/\text{min}$ . En noir, sont représentées les courbes de TG et dTG. En bleu, est représentée la courbe liée aux espèces ionisées  $\text{CO}_2^+$  et en rose celle liée à l'eau  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Il apparaît alors clairement que la perte de masse qui s'amorce à basse température ( $80^\circ\text{C}$ ) correspond au départ concomitant d'eau et de carbonates, ce qui conforte nos hypothèses précédentes et est cohérent avec les observations faites en spectroscopie IR.

Alors que le départ d'eau semble continu jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  environ, les carbonates semblent partir en 2 étapes ( $80\text{-}350^\circ\text{C}$  et  $450\text{-}700^\circ\text{C}$ ). Il est à noter que des températures relativement hautes sont nécessaires pour assurer un départ total de ces espèces secondaires, ce qui pourrait indiquer leur présence non seulement en surface (basse température) mais aussi dans l'espace interfeuillet et/ou intra lacunes (plus hautes températures).

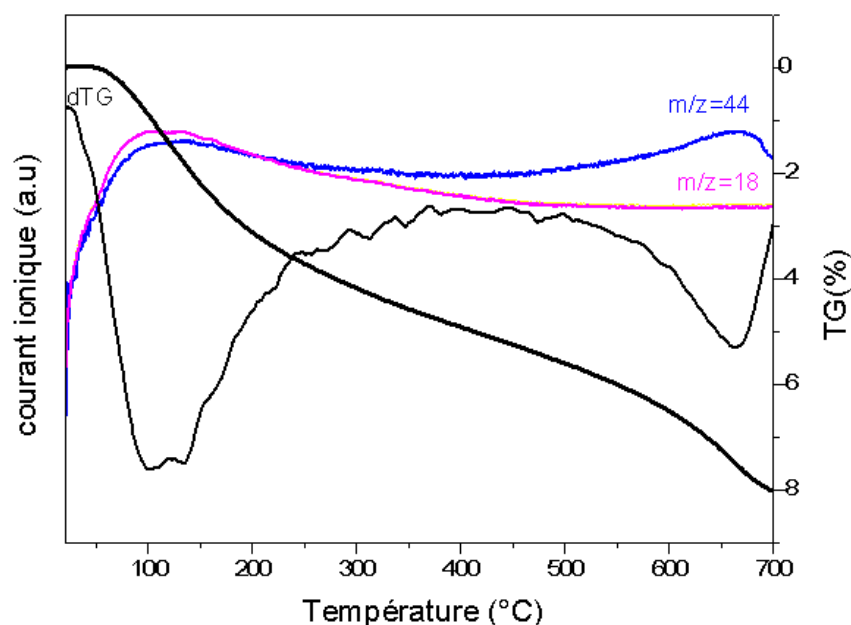


Figure II.6.12: Analyse thermogravimétrique (ATG) du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7.5}$ , couplée avec un spectromètre de masse. Les courbes d'ATG et la première dérivée dTG sont en noir.

### II.6.3.3 Diffraction des rayons X *in situ* sous hélium du composé $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7.5}$

Dans l'optique de chercher à localiser ces espèces secondaires en surface et/ou dans les feuillets, des mesures par diffraction des rayons X *in situ* ont été réalisées sous atmosphère inerte.

Les diffractogrammes des rayons X sont enregistrés avec un pas de 10 secondes de  $2\Theta$  de  $10^\circ$  à  $90^\circ$ , tous les  $100^\circ\text{C}$  avec 30 minutes de stabilisation à chaque température avant l'enregistrement. La rampe de température est de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  sous He ( $50\text{ mL}/\text{min}$ ).

De  $25^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ , le composé reste cristallisé dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/m de structure de type  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . En termes de référence, la même analyse a été réalisée pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  qui reste également cristallisé dans ces conditions.



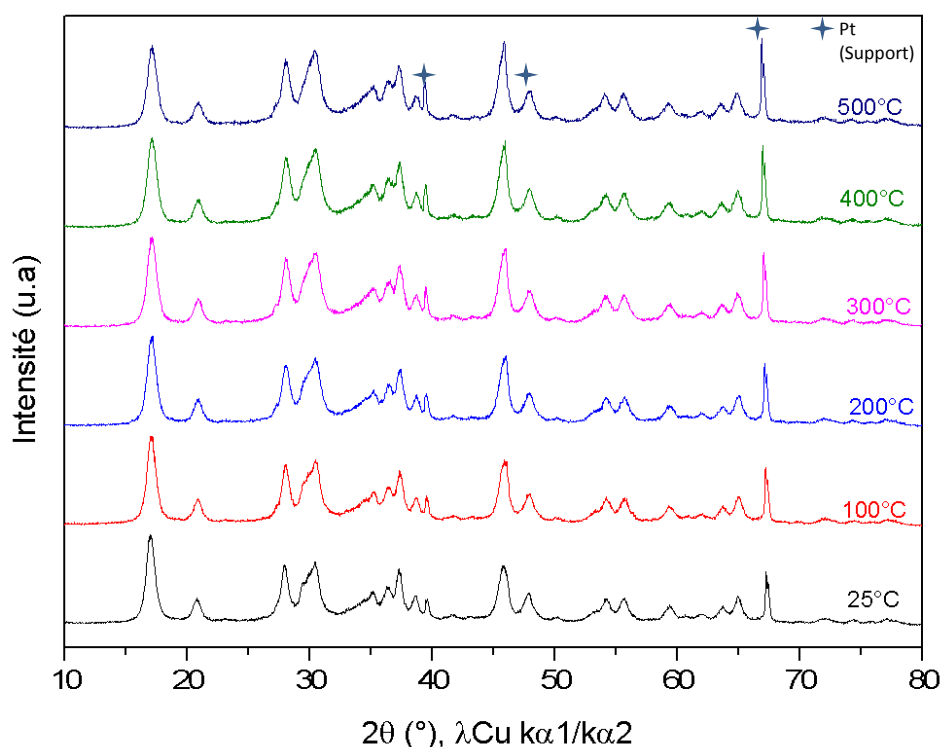


Figure II.6.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux enregistrés in-situ de la température ambiante à 500°C sous Hélium du composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7.5}$ .

Les variations des paramètres de maille des deux composés (substitués ou non) extraits des affinements de profil de type LeBail des diagrammes de rayons X en température (sous hélium) sont représentées sur la Figure II.6.13. Tous les paramètres de maille de l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  augmentent globalement avec la température par effet de dilatation thermique.

Pour la composition  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7.5}$ , l'évolution des paramètres de maille est bien différente. Le paramètre de maille  $a$ , signature de la distance interfeuillets diminue en fonction de la température et tend vers une valeur proche de celle relevée pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  à partir de 500°C. Cette variation pourrait être associée à la désintercalation d'espèces moléculaires présentes dans l'espace interfeuillets. Le paramètre  $b$  augmente, tandis que le paramètre  $c$  diminue. Il est donc possible que le départ d'eau provoque également un réarrangement du feuillet suite à la modification des interactions de type Van der Waals entre les feuillets. Cette évolution est représentée à la Figure II.6.15.

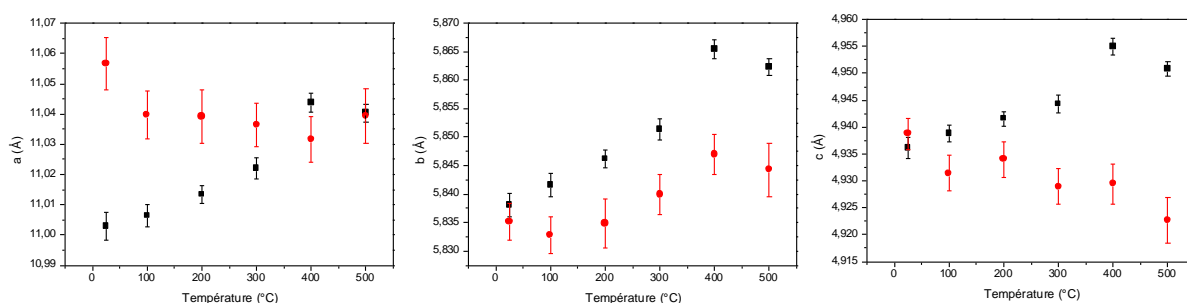


Figure II.6.14 : Variation des paramètres de maille en fonction de la température (DRX insitu sous He) des composés  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (en noir) et  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{AlO}_{7.5}$  (en rouge).

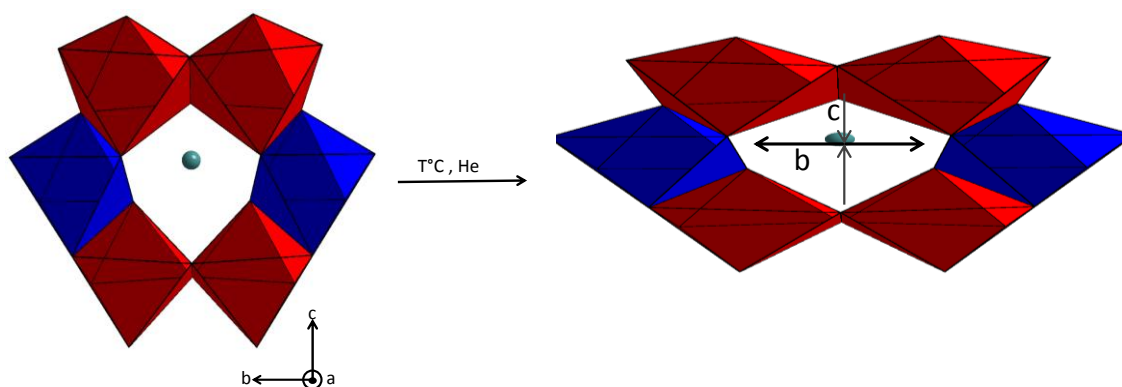


Figure II.6.15 : Représentation du feuillet  $(\text{Mn}/\text{Al})\text{O}$  en fonction de la température sous Hélium. En bleu les octaèdres  $\text{M}(1)\text{O}_6$  les plus réguliers et en rouge les octaèdres  $\text{M}(2)\text{O}_6$  les plus distordus sont représentés.

Cette étude en température, ne nous permet pas de proposer une hypothèse ferme suffisamment étayée de faits expérimentaux. Néanmoins la diminution de deux paramètres de maille sur trois à température croissante semble cohérente avec la présence d'eau et/ou de carbonates dans l'espace interfeuillet, ne limitant pas ainsi la présence de ces espèces secondaires en surface. Il n'est de plus pas exclu que la symétrisation plus marquée des octaèdres en présence d'aluminium soit aussi favorisée par la présence d'eau dans les lacunes d'octaèdres. On pourrait alors comprendre pourquoi la seconde réduction (lors du cyclage) apparaît à plus basse température, la perte d'espèces secondaires ayant induit une perturbation de l'organisation du feuillet contenant du  $\text{Mn}^{4+}$  et de l' $\text{Al}^{3+}$  et dès lors une diminution de la covalence des liaisons  $\text{Mn}-\text{O}$ . Cette hypothèse est toutefois à confirmer. Rappelons cependant que la taille des cristallites diminue à l'issue de la première réduction ce qui pourrait avoir les mêmes effets.

#### II.6.4 Discussions

A ce stade, les différentes techniques de caractérisation ont permis de mettre en évidence la stabilisation de nouveaux composés grâce à la substitution de l'aluminium au manganèse. Ces nouveaux composés permettent de stabiliser 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ , les octaèdres  $\text{MO}_6$  sont plus symétriques décalant de fait la première réduction de  $\text{Mn}^{4+}$  vers les hautes températures. Les matériaux sont riches en carbonates et en eau. Des mesures complémentaires de RMN  $^{13}\text{Al}$  n'ont pas été possibles à cause de la présence des ions paramagnétiques  $\text{Mn}^{4+}$ , masquant le signal des ions  $\text{Al}^{3+}$ . Les mesures en RMN  $^1\text{H}$  n'ont pas donné de résultats convaincants puisque la quantité trop faible de protons semblait être parasitée par le signal de la sonde.

Toutefois le comportement du matériau en température semble cohérent avec la présence d'espèces secondaires à cœur, à savoir dans l'espace interfeuillet et dans les lacunes d'octaèdres. Le comportement en température du matériau parent étant différent, il est probable que la présence d'aluminium dans le matériau exalte l'adsorption de ces espèces au cœur du réseau. La stabilisation du manganèse +IV est remarquable. La présence d' $\text{Al}^{3+}$  en substitution de  $\text{Mn}^{4+}$  pourrait effectivement se traduire par une sous-stœchiométrie en oxygène apparente qui impliquerait de stabiliser des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en coordinence [5], hypothèse hautement improbable du fait de la configuration électronique ( $3d^3$ ) de ce dernier fortement stabilisé en site octaédrique. Ainsi, afin de

conserver un réseau compact d'oxygène, la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{4+}$  provoque très vraisemblablement des défauts de type ponctuels (occupation de la lacune octaédrique intrafeuille par des cations,  $\text{Mn}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  en coordinence octaédrique) ou étendus générant alors des blocs de type NaCl dans la structure.

Les propriétés redox semblent impactées à la fois par la présence d'aluminium et par celles des espèces secondaires qui contribuent à symétriser les octaèdres et rendre les oxygènes moins labiles. Le comportement intrinsèquement lié à la présence d'aluminium peut alors être observé sur les courbes de seconde réduction (en le comparant à la seconde réduction du composé mère Figure II.5.17 et Figure II.6.9) où la seconde réduction s'amorce à plus basse température et se finit plus tôt dans les matériaux substitués. Les surfaces spécifiques plus grandes, la présence de défauts ponctuels ou étendus (structuralement proches de la structure NaCl de la phase réduite), voire la modulation de l'ionicté des liaisons pourraient être à l'origine de ces évolutions.

Il va de soi que des analyses complémentaires notamment par diffraction de neutrons sur poudre et par microscopie électronique en transmission à haute résolution et une caractérisation fines des matériaux obtenus après reoxydation (pour conclure sur la perturbation du feuillet notamment après un premier cycle) seront indispensables pour nous conforter dans nos hypothèses.

## II.7 Conclusions

L'étude des composés lamellaires nous a permis de démontrer que 100% de  $\text{Mn}^{4+}$  issu des compositions  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ou  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ ) se réduisent en  $\text{Mn}^{2+}$  à des températures comprises environ entre 300°C et 600°C selon les rampes de température mises en œuvre. Les composés réduits cristallisent alors dans une maille cubique de groupe d'espace Fm-3m de structure de type NaCl. Le paramètre de maille des compositions réduites de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  évolue selon une loi de Vegard.

Ces systèmes 2D substitués encore jamais étudiés pour leurs propriétés de réductibilité ont permis de moduler les propriétés redox. Les composés où  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont substitués à  $\text{Ca}^{2+}$  se réduisent à des températures sensiblement plus basses que celles de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  tandis que la composition  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  se réduit à des températures légèrement supérieures par rapport à l'oxyde non-substitué. Ces variations s'expliquent par le concept de la liaison antagoniste qui permet de moduler la ionicité de la liaison Mn-O. Fort de ces résultats, la stabilité thermique de ces derniers a été évaluée mais il s'avère qu'au-delà de 800°C, les compositions se décomposent en  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ).

Les étapes de réoxydation pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  étudiées par diffraction des rayons X *in situ* ont mis en évidence la réoxydation totale du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$  avec la stabilisation de composés amorphes à partir de 450°C et ce jusqu'à la réoxydation complète aux abords de 700°C. En effet la stabilisation d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  Jahn Teller par oxydation de réduction  $\text{Mn}^{2+}$  contribue à la création de lacunes cationiques dans le réseau NaCl et un trop fort excès de lacunes associés à une concentration élevée en  $\text{Mn}^{3+}$  stabilisés dans des octaèdres distordus conduit inévitablement à la destruction de ce réseau compact.

Les composés intermédiaires identifiés lors des étapes de réoxydation du composé  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$  n'ont pas pu être stabilisés sous forme cristallisés (*ex situ*). Ainsi, un ion trivalent  $\text{Al}^{3+}$ , de taille comparable au  $\text{Mn}^{4+}$ , a été substitué dans la matrice  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les composés cristallisent dans une maille monoclinique isostructurale de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les ions manganèse au sein de ces nouvelles compositions sont tétravalents et nous avons montré que la présence d'aluminium et des espèces secondaires (eau, carbonates) dans l'espace interfeuille et les lacunes (eau) permettait de symétriser les octaèdres. De plus, l'étude structurale de ces compositions a démontré que la structure moyenne de  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est conservée et s'accommode d'une sous-stœchiométrie anionique apparente par la formation probable de défauts ponctuels ou étendus de façon à conserver un réseau compact d'oxygène stabilisant des ions  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) et  $\text{Al}^{3+}$  en coordinence octaédrique. La première réduction de  $\text{Mn}^{4+}$  au sein de ces nouvelles compositions s'effectue à plus haute température que celle de l'oxyde non-substitué, en raison de la symétrisation des octaèdres et la diminution des distances M-O.

### Références

- [1] H. Horowitz, J. Longo, *Material Research Bulletin* **1978**, 13, 1359–1369.
- [2] J. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, E. T. P. Hagenmuller, *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, 3, 1–11.
- [3] J. . Kingsley, J. Perderson, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1993**, 29, 361.
- [4] L. . Chick, L. . Pederson, G. . Maupin, J. . Bates, L. . Thomas, G. J. Exarhos, *Materials Letters* **1990**, 10, 6–12.
- [5] R. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, G. Goglio, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 4393.
- [6] G. Goglio, G. Kaur, S. L. C. Pinho, N. Penin, A. Blandino, C. F. G. C. Gerales, A. Garcia, M.-H. Delville, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2015, 1243–1253.
- [7] V. A. Deshpande Kishori, Mukasyan Alexander, *Journal of American Ceramics society* **2003**, 54, 1149–1154.
- [8] R. D. Purohit, S. Saha, A. K. Tyagi, *Journal of Nuclear Materials* **2001**, 288, 7–10.
- [9] S. Saha, S. J. Ghanawat, R. D. Purohit, *Journal of Materials Science* **2006**, 41, 1939–1943.
- [10] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, *Materials Science and Engineering: B* **2004**, 111, 197–206.
- [11] A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, T. Gerdes, R. Simon, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 462, 142–146.
- [12] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, 439–450.
- [13] C. Lalanne, “Synthèse et Mise En Forme de Nouveaux Matériaux de Cathode Pour Piles ITSOFC:réalisation et Tests de Cellule,” Thèse de l’Université de Bordeaux I, **2005**.
- [14] Y. Park, M. Doeff, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 893–900.
- [15] H. . Horowitz, J. . Longo, *Brevet US49049790*, **1977**.
- [16] G. B. Ansell, M. A. Modrick, J. . Longo, K. . Poeppelmeier, H. . Horowitz, *Acta Crystallographica Section B Crystal Structure Communications* **1982**, 38, 1795–1797.
- [17] I. . Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallographica Section B Crystal Structure Communications* **1985**, 244–247.
- [18] A.Riou, A.Lecerf, *Acta Crystallographica Section B Crystal Structure Communications* **1976**, 33, 1896–1900.

- [19] T. R. White, W. S. Glaunsinger, H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Journal of Applied Physics* **1979**, 50, 1926–1928.
- [20] H. Oswald, W. Feitknecht, M. . Wampetich, *Nature* **1965**, 207, 72–73.
- [21] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, *The Journal of Physical Chemistry* **2010**, 114, 922–928.
- [22] L. Francke, E. Durand, A. Demourgues, A. Vimont, M. Daturi, A. Tressaud, *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 2330.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751–767.
- [24] H. Toussaint, *Revue de Chimie Minérale* **1964**, 1, 141.
- [25] N. Valverde-Diez, D. Grande-Fernandez, *Solid State Ionics* **1988**, 30, 1697–1700.
- [26] T. Negas, R. S. Roth, *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1, 409–418.
- [27] A. N. Grundy, H. Bengt, J. L. Gauckler, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2004**, 25, 311–319.
- [28] H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Brevet US4101716*, **1978**.
- [29] K. R. Poeppelmeier, H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Journal of The Less-Common Metals* **1986**, 116, 219–227.
- [30] A. Jones, B. Mc Nicol, M. Dekker, in *Chemical Industries Series* (Ed.: M. Dekker), **1986**, pp. 208–211.
- [31] A. Varela, S. de Dios, M. Parras, M. Hernando, M. T. Fernández-Díaz, A. R. Landa-Cánovas, J. M. González-Calbet, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 8660–8668.
- [32] A. Reller, H. R. Oswald, *Thermochimica Acta* **1985**, 83, 121–124.
- [33] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. . Longo, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 44, 89–98.
- [34] B. Singh, S. S. Manoharan, *Materials Letters* **2011**, 65, 2029–2031.
- [35] S. E. Shirsath, R. H. Kadam, S. T. Alone, A. S. Gaikwad, A. P. Birajdar, S. E. Shirsath, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, 13, 1–7.
- [36] T. Ishizaki, S. Chiba, K. Watanabe, H. Suzuki, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 8968–8977.
- [37] V. G. Gilev, *Inorganic Materials* **2001**, 37, 1041–1045.
- [38] M. M. Najafpour, B. Pashaei, S. Nayeri, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 4799–4805.
- [39] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, 500, 486–500.



***Chapitre 3 : Les systèmes de structure à  
tunnel : l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  et ses dérivés  
substitués***





### III.1 Introduction

Ce troisième chapitre est centré sur l'étude de la composition  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  issue du diagramme ternaire Ca-Mn-O<sup>[1]</sup> dans la partie riche en manganèse et de ses dérivés substitués où l' $\text{Al}^{3+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$  sont partiellement substitués au  $\text{Mn}^{3+/4+}$ . Suite aux travaux sur l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) détaillés au chapitre 2, en diminuant le ratio Ca/Mn à 1/2 ou à 1/3, les composés définis  $\text{CaMn}^{3+}_2\text{O}_4$ <sup>[2]</sup> (G.E :Pbcm) et  $\text{CaMn}^{3,33+}_3\text{O}_6$ <sup>[3]</sup> (G.E :P21/a) sont identifiés et adoptent tous les deux des réseaux 3D à tunnels dans lesquels les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont localisés. Les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  se retrouvent au sein d'octaèdres d'oxygène plus ou moins distordus qui s'enchaînent par les arêtes formant ainsi des doubles chaînes de type rutile. Les doubles chaînes de type rutile qui dérivent du réseau NaCl s'enchaînent par les sommets de façon circulaire pour former ces réseaux 3D dans le cas de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  et par les arêtes et les sommets dans le cas de l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (cf. Chapitre 1, paragraphe I.4.3.1.a).

L'intérêt de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  est donc de présenter d'un point de vue structural une connectivité des octaèdres modulée (par les arêtes et les sommets) par rapport aux oxydes présentés précédemment (chapitre 2). Il sera d'autant plus intéressant d'évaluer l'influence de la structure sur la labilité des atomes d'oxygène et par la même sur les propriétés redox des matériaux. L'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  peut s'écrire  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (comme détaillé dans le chapitre 1) avec 33% de  $\text{Mn}^{4+}$  associé à 1/3 de lacunes dans la formule de départ  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  induisant ainsi un changement structural vers une phase cristallisant dans une maille monoclinique de groupe d'espace P21/a.

Afin d'accroître le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  où l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  constitue l'espèce à plus fort pouvoir oxydant au sein du réseau de composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  on peut envisager de réduire le taux de  $\text{Ca}^{2+}$  ou substituer au Mn un ion de valence inférieure à + IV. La substitution au Mn d'un élément trivalent d'électronégativité et de rayon ionique différent comme l' $\text{Al}^{3+}$  ou le  $\text{Fe}^{3+}$  permettra également de moduler la iono-covalence de la liaison Mn-O à l'origine des propriétés redox. La solution solide de formule  $\text{Ca}_{1-6}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0,45 \leq x \leq 2$ ) avec un taux  $\delta$  de lacunes d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui tend vers 0,25 lorsque le taux de Mn est élevé ( $x > 1$ ) stabilisant ainsi du  $\text{Mn}^{3+/4+}$  a été rapportée par Tao Yang *et al.*<sup>[4]</sup>. Ces composés cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ <sup>[5]</sup> et non pas Pbcm comme l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ <sup>[4]</sup>. Cependant, aucune étude n'est recensée sur ces mêmes compositions substituées à l' $\text{Al}^{3+}$ . Il nous a donc semblé opportun de synthétiser et de déterminer la structure des phases substituées à l' $\text{Al}^{3+}$  de taille comparable à  $\text{Mn}^{4+}$  ou à  $\text{Fe}^{3+}$  de taille comparable à  $\text{Mn}^{3+}$  mais aussi d'identifier le taux minimum de  $\text{Ca}^{2+}$  stabilisant ces réseaux 3D.

Dans un premier temps, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X du composé parent  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  obtenu par auto combustion sera brièvement détaillée puisqu'elle constitue notre référence. La seconde partie sera dédiée aux analyses par diffraction électronique couplées à des affinements Rietveld sur les compositions  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  et à des mesures magnétiques qui permettront une caractérisation relativement fine de ces composés substitués à l' $\text{Al}^{3+}$ . Par la suite, les phases substituées au  $\text{Fe}^{3+}$  ont été revisitées dans le domaine riche en manganèse, afin d'une part de mieux appréhender le taux limite d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  synonyme d'une plus forte concentration en  $\text{Mn}^{4+}$  et d'autre part afin de mieux évaluer l'influence du taux de  $\text{Fe}^{3+}$  sur la distribution de valence du Mn. Ainsi des analyses structurales par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer afin de sonder l'environnement du fer ont été entreprises. Dans une dernière partie, les propriétés de réductibilité et de cyclage redox de ces systèmes seront discutées

sur la base de l'évolution de la covalence de la liaison Mn-O et de la distribution de valence (répartition des charges  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ ).

### III.2 Synthèse : L' autocombustion en voie aqueuse (GNP : Glycine Nitrate Process) et le choix de la Glycine

Sur la base des travaux de R. Epherre *et al.* <sup>[6],[7]</sup> la voie d'autocombustion en milieu aqueux (GNP : Glycine Nitrate Process) a été mise en œuvre pour la synthèse de ces composés.

Le procédé GNP a été introduit pour la première fois par Chick *et al.* <sup>[8]</sup> pour la synthèse de chromites et manganites. Cette autocombustion en solution est particulièrement adaptée pour la synthèse d'oxydes simples et complexes préservant ainsi l'homogénéité cationique en solution dans les composés post-synthèse. La réaction est rapide, exothermique et s'auto propage. En conséquence, cette voie de synthèse est très adaptée pour l'élaboration de particules uniformes et cristallisées de cérine <sup>[9]</sup> et d'alumine <sup>[10]</sup> par exemple. Un récent état de l'art permet de montrer que cette voie de synthèse est en pleine expansion pour la synthèse de matériaux ayant des applications très diverses <sup>[11]</sup>. Egalement, de récentes recherches indiquent qu'il est possible de produire des matériaux par GNP à l'échelle industrielle grâce à un nouveau réacteur <sup>[12]</sup>.

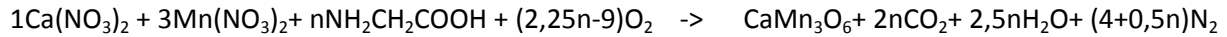
Les travaux de Chick *et al.* <sup>[8]</sup> sur le procédé (GNP) montrent que les gaz produits lors de la réaction d'autocombustion sont inertes et non toxiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). La nature des gaz produits à néanmoins fait l'objet d'une controverse puisque Pine *et al.* <sup>[13]</sup> annoncent la présence de  $\text{NO}_x$  et de CO dans les fumées. Toutefois, d'après les concepts de la chimie des propulseurs et des considérations thermodynamiques,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont les produits les plus stables de la réaction de combustion au regard des autres compositions théoriquement envisageables, incluant  $\text{NO}_x$  et CO <sup>[14]</sup>.

Les caractéristiques de la poudre obtenue par la voie d'autocombustion en milieu aqueux, telles que la taille des cristallites, la surface spécifique et l'agglomération des particules sont gouvernées par la température de flamme durant la combustion qui elle-même dépend de la nature du combustible <sup>[15]</sup>, de la nature des cations en solution mais aussi du ratio glycine/nitrate <sup>[16],[9],[17]</sup>. Ainsi, dans le cas de la synthèse de la cérine selon Purohit *et al.* <sup>[16]</sup> avec un ratio G/N=0,56 la température de flamme adiabatique est de 1300°C, tandis que pour la synthèse de l'alumine avec le même ratio G/N la température de flamme adiabatique est de 1500°C pour Toniolo *et al.* <sup>[18]</sup>. Ces résultats montrent l'influence de la nature des cations sur la température de flamme.

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons travaillé qu'en conditions chélatantes optimales et constantes. En effet, nous avons choisi un ratio glycine/cations métalliques égal à 2 qui dans le cas de la synthèse de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  par exemple donne un ratio glycine/nitrate égal à 1 (les nitrates proviennent des cations métalliques en solution (~1M), leur quantité sera alors fixée pour une composition donnée). Bien que les travaux de Chick *et al.* <sup>[8]</sup> et Peng *et al.* <sup>[19]</sup> ont mis en évidence que la chélation des ions manganèse se faisait préférentiellement par les fonctions amines, Epherre *et al.* <sup>[7]</sup> ont montré que dans leur cas, le pH de la solution avant chauffage est de 4,8. A ce pH, la glycine est présente sous forme de zwitterion  $\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  et seule la fonction carboxyle permet de complexer les ions métalliques (pKa de la fonction amine=9,6 et pKa de la fonction carboxyle=2,3). Ainsi, il semblerait que dans un premier temps les ions manganèses soient captés par la fonction

$\text{COO}^-$  puis par la suite les alcalino terreux peuvent être complexés. La gamme de pH dans laquelle nous travaillons pour l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  avec un rapport glycine/cations métalliques égal à 2 est de 4,6 ce qui suggère une chélation des cations par la fonction carboxyle.

Pour la synthèse d'un oxyde ternaire  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  par le procédé GNP, l'équation de réaction d'oxydoréduction est la suivante:



$n$  est la quantité de glycine introduite lors de la réaction.

$$\text{Ainsi } G/N = \frac{n}{1 \times 2 + 3 \times 2} = \frac{n}{8}$$

La réaction d'autocombustion est gouvernée par la température maximale atteinte lors de la combustion qui elle-même est dépendante du caractère oxydo-réducteur du mélange, défini par le coefficient stœchiométrique  $\varphi$ . Ce coefficient est le rapport des valences totales du combustible sur celles des comburants, calculées selon le modèle de Jain <sup>[20]</sup>. Les valences sont les suivantes : -2 pour l'oxygène, 0 pour l'azote, +1 pour l'hydrogène, +2 pour le calcium et le manganèse (l'approche est simplifiée puisqu'il peut y avoir une évolution de la valence) et +4 pour le carbone. Les calculs de  $\varphi$  se font de la manière suivante :

$$\varphi = \frac{n[2 \times 4(C) + 5 \times 1(H) + 0(N) - 2 \times 2(O)]}{|1 \times [2(Ca) + 2(0(N) - 3 \times 2(O))] + 3[2(Mn) - 2(0(N) - 3 \times 2(O))]|}$$

D'où

$$\varphi = \frac{9n}{40} = 0,225n$$

Et le rapport

$$\frac{G}{N} = \frac{40\varphi}{9 \times 8} = 0,56\varphi$$

Lorsque  $\varphi=1$ , la réaction est considérée stœchiométrique. Les valences des éléments oxydants et réducteurs se compensent et aucun apport d'oxygène n'est alors nécessaire. Le ratio  $G/N$  vaut alors 0,56,  $G/M$  vaut 1,12 et  $n_{\text{stoechio}}$  est égal dans ce cas, à 4,44.

Les études recensées de la littérature dans les conditions stœchiométriques  $\varphi=1$  montrent l'obtention de particules de type pérovskite de manganèse ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ) dopées au calcium sous forme cristallisées et sans impuretés à l'échelle des rayons X et avec une taille de cristallites d'environ 12 nm <sup>[21],[22]</sup>. D'autres auteurs ont obtenus de semblables résultats avec des oxydes mixtes Ce/Zr dopés au nickel <sup>[23]</sup>. Enfin, une récente publication montre l'obtention de particules de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cristallisées dans ces conditions <sup>[14]</sup>.

La température maximale de flamme durant la combustion résulte d'une compétition entre le dégagement de chaleur induit par la réaction redox caractérisé par la température de flamme adiabatique (calculée à partir des enthalpies de formation des réactifs, des produits, de la chaleur de combustion et des capacités calorifiques des produits) et les pertes thermiques liées à la dissipation de la chaleur par les gaz produits au cours de la réaction. Les travaux de Chick *et al.* [8] ont montré la compétition entre ces deux phénomènes. En effet, la température de flamme mesurée augmente avec le rapport G/N jusqu'à atteindre un maximum, puis décroît en raison de la dissipation de la chaleur induite par les fumées, (Figure III.2.1) [8].

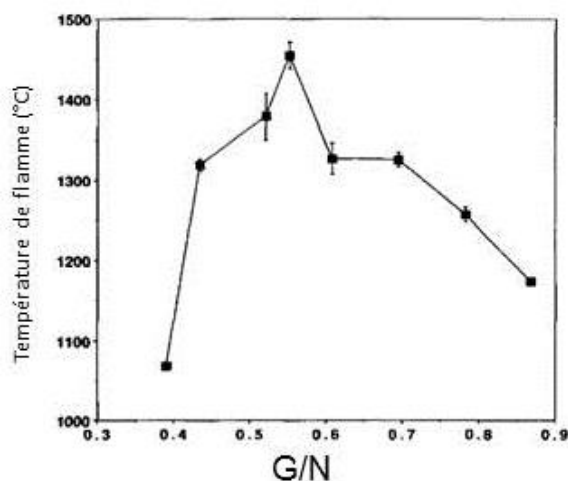


Figure III.2.1 : Évolution de la température de flamme mesurée par un pyromètre optique focalisé sur les cendres lors de la combustion de chromites en fonction de G/N selon Chick *et al.* [8]

Dans nos conditions de synthèse pour le composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  et ses dérivés, le ratio fixé G/M=2 implique que  $\phi$  est proche de 1,8 et varie légèrement (1,8 à 2) en fonction des proportions de nitrates de fer et d'aluminium considérés comme les ions substituants du manganèse. Ainsi, les cendres sont dispersées mais amorphes. Cette stratégie permet non seulement une chélation optimale mais aussi de s'assurer une température de flamme inférieure à la température de décomposition du matériau. Un recuit sous air afin de s'affranchir de tout résidu organique et permettant la cristallisation des composés est indispensable.

#### Protocole : synthèse par procédé Glycine Nitrate Process (GNP)

Après le dosage des solutions cationiques de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  selon le protocole présenté en Annexe B, la synthèse est réalisée selon le protocole suivant :

Dans un bécher en acier inoxydable de 250 mL, un mélange aqueux est préparé à partir de  $V_{\text{Ca}^{2+}}$  (mL) de solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  titrée,  $V_{\text{Mn}^{2+}}$  (mL) de solution de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  titrée et  $m$  grammes de nitrate de cations métalliques ( $\text{M}^{3+}$ ) lorsque les composés à synthétiser sont substitués partiellement au manganèse ( $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). Après homogénéisation à température ambiante,  $m_{\text{GI}}$  (g) de Glycine et  $V_{\text{eau}}$  (mL) d'eau sont ajoutés sous agitation magnétique (cf. Tableaux, Annexe C). Le bécher est ensuite placé sur une plaque chauffante à une température de consigne de 120°C et sous agitation afin d'évaporer l'eau en excès et permettre la polycondensation de la glycine jusqu'à gélification de la solution. Après 20 à 30 minutes, lorsque la solution est devenue très visqueuse et a pris une couleur

rosée, le bécher de 250 mL est introduit dans un second bécher en acier inoxydable de 4 L recouvert d'une plaque en acier inoxydable percée pour permettre l'évacuation des gaz de combustion. L'ensemble est chauffé sur plaque chauffante à une température d'environ 200-220°C (température d'ignition = 180°C) jusqu'à observer, après quelques minutes, le dégagement brutal des fumées de couleur brunes témoin de la réaction d'autocombustion. En sortie de synthèse, les poudres obtenues sont brunes et amorphes. Elles sont représentées sur la Figure III.2.2.



Figure III.2.2 : Cendres d'auto-combustion obtenues avec un rapport glycine/cations métalliques égal à 2.

Afin d'induire la cristallisation des produits, et de s'affranchir de la présence de résidus organiques imbrulés, les cendres de chaque matériau sont ensuite calcinées à l'air à des températures variant entre 700°C et 1000°C.

#### III.3 L'oxyde $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ : caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre

Ce composé défini est déjà bien connu de la littérature comme décrit précédemment en introduction. Au sein de cet oxyde ternaire, le manganèse a la particularité d'adopter un état de valence mixte soit 66% de  $\text{Mn}^{3+}$  et 33 % de  $\text{Mn}^{4+}$ . La synthèse de ce composé par GNP reste originale puisqu'elle n'a jamais été rapportée dans la littérature. Cet oxyde servira de référence pour les travaux qui suivront.

Les cendres du composé post-synthèse sont placées dans un creuset en alumine. Ce dernier est alors introduit dans un four tubulaire (tube en alumine) et soumis à une température de palier de 850°C pendant 12 heures sous air. Les rampes de montée et descente en température sont de 2°C/min. A la suite du recuit oxydant, la poudre est noire et cristallisée. La surface spécifique du matériau ainsi obtenu est de 3m<sup>2</sup>/g.

Toutes les caractérisations par diffraction des rayons X ont été effectuées comme décrites dans le chapitre précédent au paragraphe II.3, seul le mode de comptage sera rappelé dans le texte (compteur de routine, compteur lent ou compteur Rietveld).

L'affinement structural de type Rietveld du composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  à partir du diffractogramme des rayons X sur poudre (compteur Rietveld) est présenté sur la Figure III.3.1 (réalisé en utilisant la

fonction de profil pseudo-Voigt de type Thompson-Cox-Hastings (programme Fullprof®)). Les données issues de l'affinement sont répertoriées dans le Tableau III.3.1. Cet affinement témoigne de la pureté phasique du matériau à l'échelle des rayons X. L'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{a}$  et de paramètres de maille  $a=10,6879(1) \text{ \AA}$ ,  $b=11,3311(1) \text{ \AA}$ ,  $c=8,4868(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=122,34(9)^\circ$  en accord avec les valeurs de la littérature [3].

Nous avons considéré dans un premier temps, des paramètres de déplacement atomique isotropes identiques pour tous les atomes de calcium, tous les atomes de manganèse et enfin tous les atomes d'oxygène. Les valeurs des facteurs de confiance témoignent de la bonne qualité de l'affinement. Les distances interatomiques les plus significatives Mn-O et Ca-O ainsi que les écarts à la moyenne de ces distances sont présentés dans le Tableau III.3.1.

La structure du composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  présentée sur la Figure III.3.2 se décrit avec six sites du manganèse. On observe quatre sites du manganèse (Mn(1), Mn(2), Mn(4) et Mn(5)) correspondants à des octaèdres assez distordus avec des distances moyennes supérieures ou égales à  $2,00 \text{ \AA}$  (Tableau III.3.2). Si l'on considère, sur la base des rayons ioniques des ions extraits des tables de Shannon et Prewitt [24] que la distance théorique  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (coordination 6) est de  $r(\text{Mn}^{3+}) : 0,64 \text{ \AA} + r(\text{O}^{2-}) : 1,40 \text{ \AA}$  est de  $2,04 \text{ \AA}$ , ces sites peuvent alors être assimilés à la valence  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$  et sont représentés par des octaèdres orange sur la Figure III.3.2. Les deux autres environnements octaédriques sont plus réguliers (les écarts aux distances moyennes sont faibles,  $\langle\Delta\rangle=0,062$  pour Mn(3) et  $\langle\Delta\rangle=0,067$  pour Mn(6)). Ces deux sites Mn(3) et Mn(6) où les octaèdres sont représentés en gris (Figure III.3.2) pourraient correspondre à un état de valence  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$  avec des distances moyennes  $\langle\text{Mn}(3)\text{-O}\rangle$  de  $1,968 \text{ \AA}$  et  $\langle\text{Mn}(6)\text{-O}\rangle$  de  $1,875 \text{ \AA}$  (distance théorique pour un ion en coordination 6,  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-} : r(\text{Mn}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}) = 1,96 \text{ \AA}$ ). Ces résultats confèrent au manganèse un degré d'oxydation moyen de  $+3,33$  conforme à celui attendu par la relation de stœchiométrie (Tableau III.3.2). Ces résultats soient en bon accord avec ceux d'Hadermann *et al.* [3] dont la description structurale s'appuie sur les diagrammes de diffraction des neutrons et sur la diffraction électronique (cf. Chapitre 1, paragraphe I.4.3.1.a). Les octaèdres  $\text{MnO}_6$  forment alors des doubles chaînes rutile connectées par les sommets de façon circulaire afin de créer une structure à tunnel où les calciums se positionnent dans ces tunnels entourés de huit oxygènes formant ainsi des prismes distordus. La double chaîne contenant préférentiellement du manganèse  $+3$  (chaîne d'octaèdres en orange sur la Figure III.3.2) et celle contenant à la fois du  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  (chaînes d'octaèdres en gris et oranges) sont alternées comme un damier le long de l'axe  $c$ . Au sein des doubles chaînes  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , quatre octaèdres  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}\text{O}_6$  sont groupés et séparés par deux octaèdres  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}\text{O}_6$ . Les groupes d'octaèdres  $\text{Mn}^{4+}$  sont associés aux lacunes de  $\text{Ca}^{2+}$  contribuant ainsi à la stabilisation de cette structure. Ainsi, la structure peut être décrite avec un ordre de charge  $1:2$  (une lacune de  $\text{Ca}^{2+}$  pour deux  $\text{Ca}^{2+}$ ). Les doubles chaînes rutilles  $\text{Mn}^{3+/4+}$  suivent cet ordre avec 2  $\text{Mn}^{4+}$  pour 1  $\text{Mn}^{3+}$  (Figure III.3.2.b) Compte tenu de la description structurale de ce composé avec  $1/3$  de sites vacants la formule chimique peut alors s'écrire  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Cette structure dérive de la structure de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  où seulement deux tiers des sites du  $\text{Ca}^{2+}$  seraient occupés. (Cf. Chapitre 1, paragraphe I.4.3.1).

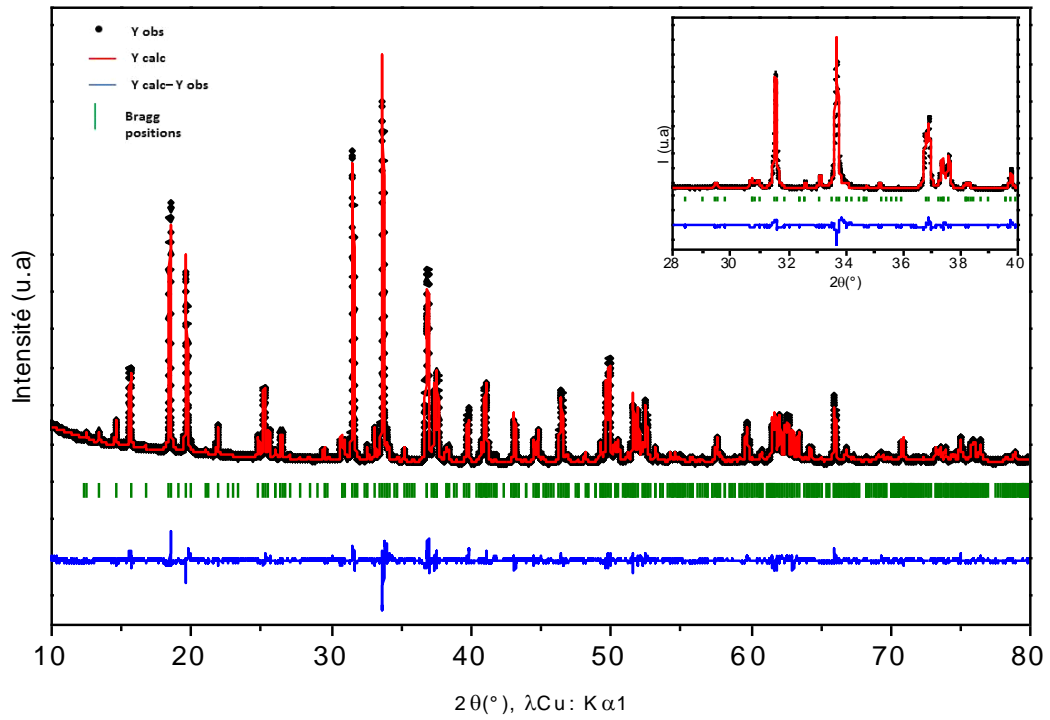


Figure III.3.1: Affinement structural de type Rietveld à partir du diagramme des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6 = \text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (maille monoclinique P21/a). Les diffractogrammes calculés (en rouge), observé (en noir), et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont notés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 28-40^\circ$  est proposé en insert.

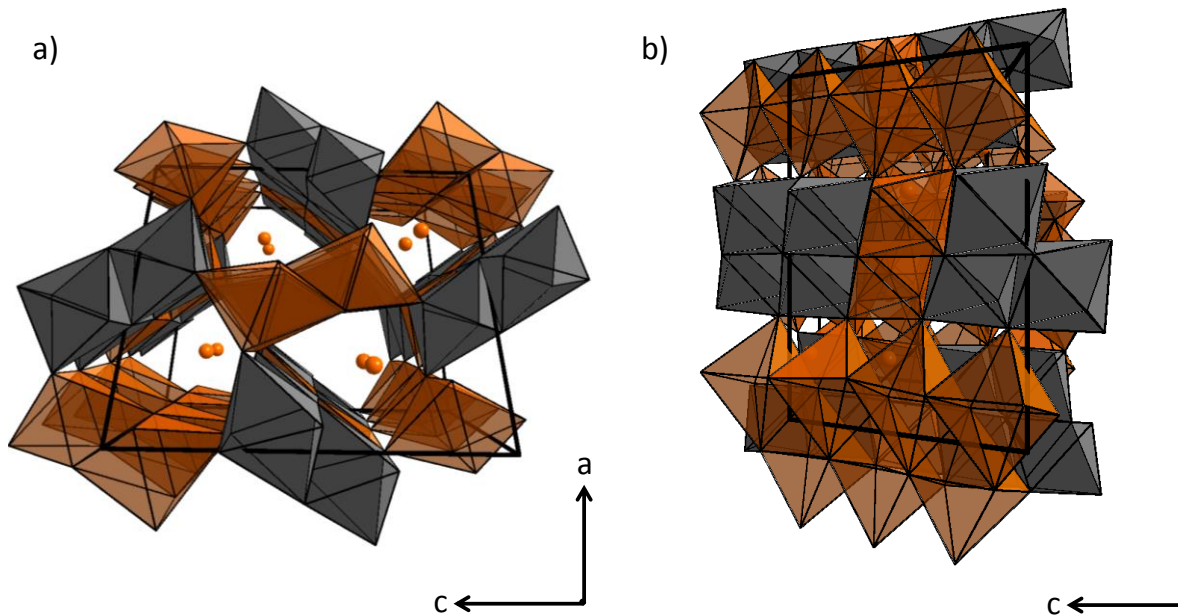


Figure III.3.2 : Représentations structurales (a) et (b) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6 = \text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  de maille monoclinique (G.E : P21/a) avec quatre sites  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$  où les octaèdres  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}\text{O}_6$  sont en orange et deux sites  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$  où les octaèdres sont en gris



### Chapitre 3 : Les systèmes de structure à tunnel : l'oxyde $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ et ses dérivés substitués

Tableau III.3.1: Positions atomiques et paramètres de maille déterminés par affinement structural de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (Figure III.3.1) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Les facteurs de confiance CRp, CRpw et RBragg sont mentionnés.

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z	Biso [Å²]	Taux d'occupation
Ca(1)	4 <sup>e</sup>	0,2476(6)	0,3337(6)	0,5585(7)	1,72(7)	1
Ca(2)	4 <sup>e</sup>	0,2429(6)	0,3353(6)	0,9361(7)	1,72	1
Mn(1)	4 <sup>e</sup>	0,0517(5)	0,1150(4)	0,4619(7)	0,37(3)	1
Mn(2)	4 <sup>e</sup>	0,4225(6)	0,6143(4)	0,8683(8)	0,37	1
Mn(3)	4 <sup>e</sup>	0,0871(6)	0,5967(4)	0,4737(7)	0,37	1
Mn(4)	4 <sup>e</sup>	0,4058(6)	0,0938(5)	0,8582(7)	0,37	1
Mn(5)	4 <sup>e</sup>	0,0708(6)	0,1036(4)	0,7982(8)	0,37	1
Mn(6)	4 <sup>e</sup>	0,0788(5)	0,5939(5)	0,8022(8)	0,37	1
O1	4 <sup>e</sup>	0,301(1)	0,642(1)	0,599(1)	0,61(5)	1
O2	4 <sup>e</sup>	0,196(1)	0,161(1)	0,714(2)	0,61	1
O3	4 <sup>e</sup>	0,385(2)	0,977(1)	0,677(3)	0,61	1
O4	4e	0,104(1)	0,472(1)	0,666(2)	0,61	1
O5	4e	0,455(1)	0,1986(1)	0,720(3)	0,61	1
O6	4e	0,002(1)	0,691(1)	0,589(2)	0,61	1
O7	4e	0,077(2)	0,910(1)	0,486(2)	0,61	1
O8	4e	0,426(2)	0,417(1)	0,862(3)	0,61	1
O9	4e	0,266(1)	0,644(1)	0,926(2)	0,61	1
O10	4e	0,372(1)	0,991(1)	0,005(3)	0,61	1
O11	4e	0,465(2)	0,203(1)	0,072(3)	0,61	1
O12	4e	0,071(2)	0,909(1)	0,819(3)	0,61	1
Paramètres de maille G.E: P21/a						
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	v(Å³)	
	10,6879(1)	11,3311(1)	8,4868(1)	122,34(9)	868,36(1)	
Facteurs de confiance: CRp :20,2%		CRwp:19,3 %		RBragg=6,09%		

Tableau III.3.2 : Distances déterminées par affinement Rietveld du composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  (Tableau III.3.1). Les distances moyennes  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  et  $\langle \text{Ca-O} \rangle$  et les écarts à la moyenne des distances sont mentionnés.

Atomes			Distance (Å)	Atomes			Distance (Å)
Mn(1)	O7		1,67(2)	Mn(4)	O10		1,86(2)
Mn(1)	O2		1,92(1)	Mn(4)	O5		1,93(2)
Mn(1)	O1		1,92(2)	Mn(4)	O3		1,94(2)
Mn(1)	O12		2,03(2)	Mn(4)	O11		2,00(2)
Mn(1)	O6		2,25(1)	Mn(4)	O2		2,04(1)
Mn(1)	O7		2,33(1)	Mn(4)	O10		2,22(1)
$\langle \text{Mn(1)-O} \rangle$			<b>2,030</b>	$\langle \text{Mn(4)-O} \rangle$			<b>2,002</b>
$\langle \Delta \rangle =  \text{Mn(1)-O} - \langle \text{Mn(1)-O} \rangle /6$			<b>0,182</b>	$\langle \Delta \rangle =  \text{Mn(4)-O} - \langle \text{Mn(4)-O} \rangle /6$			<b>0,087</b>
Mn(2)	O12		1,86(2)	Mn(5)	O8		1,90(2)
Mn(2)	O1		1,95(1)	Mn(5)	O2		1,93(2)
Mn(2)	O9		2,00(2)	Mn(5)	O7		2,06(1)
Mn(2)	O8		2,00(1)	Mn(5)	O9		2,08(1)
Mn(2)	O8		2,23(1)	Mn(5)	O12		2,20(1)
Mn(2)	O11		2,30(1)	Mn(5)	O5		2,47(1)
$\langle \text{Mn(2)-O} \rangle$			<b>2,060</b>	$\langle \text{Mn(5)-O} \rangle$			<b>2,110</b>
$\langle \Delta \rangle =  \text{Mn(2)-O} - \langle \text{Mn(2)-O} \rangle /6$			<b>0,138</b>	$\langle \Delta \rangle =  \text{Mn(5)-O} - \langle \text{Mn(5)-O} \rangle /6$			<b>0,150</b>
Mn(3)	O5		1,85(2)	Mn(6)	O9		1,78(1)
Mn(3)	O4		1,89(1)	Mn(6)	O10		1,84(2)
Mn(3)	O6		1,96(2)	Mn(6)	O11		1,85(2)
Mn(3)	O3		1,98(2)	Mn(6)	O6		1,88(1)
Mn(3)	O1		2,01(1)	Mn(6)	O4		1,90(2)
Mn(3)	O4		2,08(2)	Mn(6)	O3		1,92(1)
$\langle \text{Mn(3)-O} \rangle$			<b>1,968</b>	$\langle \text{Mn(6)-O} \rangle$			<b>1,875</b>
$\langle \Delta \rangle =  \text{Mn(3)-O} - \langle \text{Mn(3)-O} \rangle /6$			<b>0,062</b>	$\langle \Delta \rangle =  \text{Mn(6)-O} - \langle \text{Mn(6)-O} \rangle /6$			<b>0,067</b>
Ca(1)	O1		2,45(2)	Ca(2)	O2		2,58(2)
Ca(1)	O2		2,57(2)	Ca(2)	O4		2,49(1)
Ca(1)	O3		2,37(2)	Ca(2)	O5		2,63(1)
Ca(1)	O4		2,67(2)	Ca(2)	O8		2,53(2)
Ca(1)	O5		2,42(1)	Ca(2)	O9		2,48(2)
Ca(1)	O6		2,27(1)	Ca(2)	O10		2,35(2)
Ca(1)	O7		2,27(2)	Ca(2)	O11		2,50(1)
Ca(1)	O8		2,43(2)	Ca(2)	O12		2,13(1)
$\langle \text{Ca(1)-O} \rangle$			<b>2,435</b>	$\langle \text{Ca(2)-O} \rangle$			<b>2,466</b>
$\langle \Delta \rangle =  \text{Ca(1)-O} - \langle \text{Ca(1)-O} \rangle /7$			<b>0,098</b>	$\langle \Delta \rangle =  \text{Ca(2)-O} - \langle \text{Ca(2)-O} \rangle /6$			<b>0,109</b>

Le diagramme de phase établi par Horowitz *et al.*<sup>[1]</sup> prévoit la décomposition thermique de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  au-delà de 850°C. Un recuit sous air à 1000°C pendant 12 heures avec une rampe de température de 2°C/min (montée et descente) a été effectué. Dans ces conditions,  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  se décompose totalement en deux phases. D'une part l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (100%  $\text{Mn}^{3+}$ ) de maille orthorhombique et de groupe d'espace Pbcm et d'autre part l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (66% de  $\text{Mn}^{3+}$  et 33% de  $\text{Mn}^{2+}$ , de maille quadratique et de groupe d'espace I41/amd) sont identifiés (Figure III.3.3, compteurs

de routine). Dans les prochains paragraphes, il sera intéressant de comparer la stabilité thermique des compositions substituées où la covalence de la liaison Mn-O pourra être modulée.

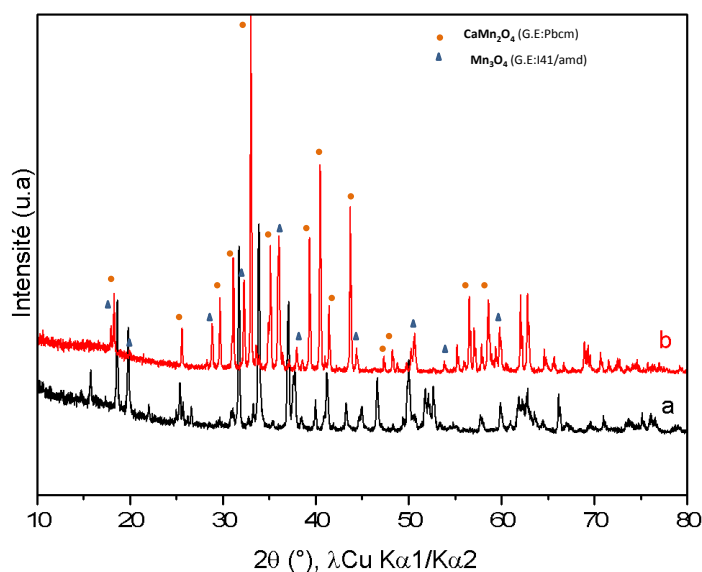


Figure III.3.3 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  calciné à l'air à a) 850°C et b) 1000°C.

### III.4 Les dérivés substitués de formule $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $0,2 < x \leq 0,40$ )

Afin d'accroître la valence du manganèse et donc le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  dans la structure à tunnel de composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{3,33+}$ ) deux stratégies sont envisageables. Ainsi, si le rapport molaire Ca/Mn diminue, le composé défini  $\text{CaMn}_4\text{O}_8 = \text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ <sup>[1]</sup> est stabilisé et la valence du Mn croît jusqu'à +3,5<sup>[25]</sup>. Cependant, sa stabilité thermique est faible, puisqu'il se décompose vers 800°C sous air. C'est pourquoi, une autre alternative est de substituer un cation de valence inférieure au manganèse. De par son rayon ionique très proche de celui du  $\text{Mn}^{4+}$  en coordination octaédrique, l'ion  $\text{Al}^{3+}$  ( $r(\text{Al}^{3+})=0,535 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Mn}^{4+})=0,530 \text{ \AA}$ <sup>[26]</sup>) semble être un candidat de choix d'autant plus que cette solution solide n'est pas répertoriée dans la littérature.

La synthèse de ces composés a été réalisée par voie GNP suivant le protocole décrit dans la partie III.2. Les cendres issues de la synthèse sont ensuite calcinées dans les mêmes conditions que l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  (paragraphe III.3). La surface spécifique mesurée (pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ ) après ces conditions de synthèse et de calcination est de  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'aluminium semble limiter le frittage, comme cela été annoncé dans la littérature, ce qui a pour effet d'induire une augmentation de la surface spécifique<sup>[27]</sup>.

#### III.4.1 Caractérisations structurales de l'oxyde $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ par diffraction électronique sur poudre

Une étude par diffraction électronique en transmission sur l'échantillon  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  a été effectuée avec un microscope à haute résolution JEOL 2100 équipé d'un porte objet à double tilt

opérant à 200kV. Quelques gouttes de poudre en suspension dans l'éthanol sont placées sur une grille de microscopie en carbone et séchées à l'air avant l'observation.

Le réseau réciproque a été reconstruit et une maille orthorhombique de paramètres de maille  $a = 8,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,8 \text{ \AA}$  et  $c = 11,3 \text{ \AA}$  proche de la maille  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ <sup>[5]</sup> a facilement été identifiée. Deux clichés selon les axes de zones  $[-100]$  et  $[-101]$  sont représentés aux Figure III.4.1 a et b. Aucune condition générale de réflexion n'a été observée ce qui implique de considérer un réseau de Bravais de type P. Sur le cliché présenté à la Figure III.4.1.a selon l'axe de zone  $[-100]$ , les conditions de réflexions  $0kl : k+l=2n$  identifiées sont cohérentes avec un plan de glissement n. Sur la Figure III.4.1.b obtenue avec un angle de précession de  $2,5^\circ$ , la flèche montre l'absence de la réflexion (010) compatible avec le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  adopté par le composé  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  dont dérive la phase  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ <sup>[3]</sup>. Ainsi la distorsion monoclinique observée dans  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  n'apparaît plus. En sus de ces réflexions, des lignes de diffusion sont visibles. Leur présence suggère un ordre local supplémentaire.

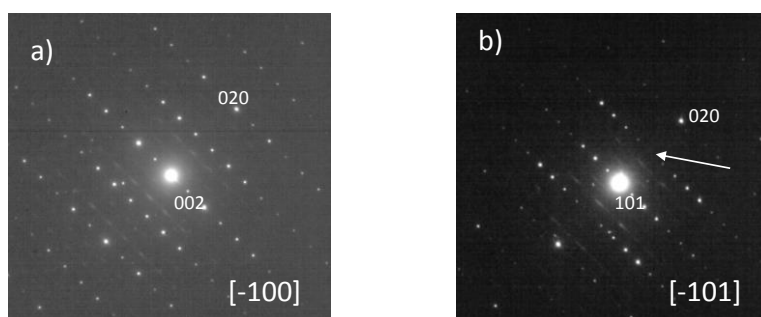


Figure III.4.1 : Clichés de diffraction électronique sur poudre correspondants aux axes de zones a)  $[-100]$  et b)  $[-101]$  pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ . Les conditions de réflexions  $0kl : k+l=2n$  sont observées sur le cliché a) (axe de zone  $[-100]$ ). Sur le cliché b) axe de zone  $[-101]$ , la flèche indique l'absence de la réflexion (010) cohérente avec le groupe d'espace  $\text{Pnma}$ .

#### III.4.2 Caractérisations structurales des oxydes de formule $\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $0,2 < x \leq 0,47$ ) par diffraction des rayons X sur poudre

Ces résultats de changement de symétrie sont confirmés à plus grande échelle par la diffraction des rayons X sur poudre. La comparaison entre les diffractogrammes des rayons X (enregistrés en compteur Rietveld) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6 = \text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Figure III.4.2.a) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,6}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_6$  (Figure III.4.2.b) montre pour le composé substitué, l'absence des raies de surstructures aux bas angles caractéristiques de la maille monoclinique de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  de groupe d'espace  $\text{P21/a}$  (agrandissement Figure III.4.3). Ainsi, pour le composé  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_4$ , les raies de diffraction aux alentours de  $2\theta = 37^\circ$  ne sont pas dédoublées (insert sur la Figure III.4.2). Le diffractogramme des rayons X du composé substitué à l'aluminium s'indexe parfaitement dans une maille orthorhombique de groupe d'espace  $\text{Pnma}$  de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ <sup>[5]</sup>. La relation entre les vecteurs de la maille orthorhombique et de la maille monoclinique qui permet d'attribuer les plans (hkl) de la maille orthorhombique à partir des plans (hkl) de la maille monoclinique est donnée par la matrice de passage suivante (o : maille orthorhombique et m : maille monoclinique).

$$(h_0, k_0, l_0) = (h_m, k_m, l_m) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2/3 & -1/3 & 0 \end{bmatrix}$$

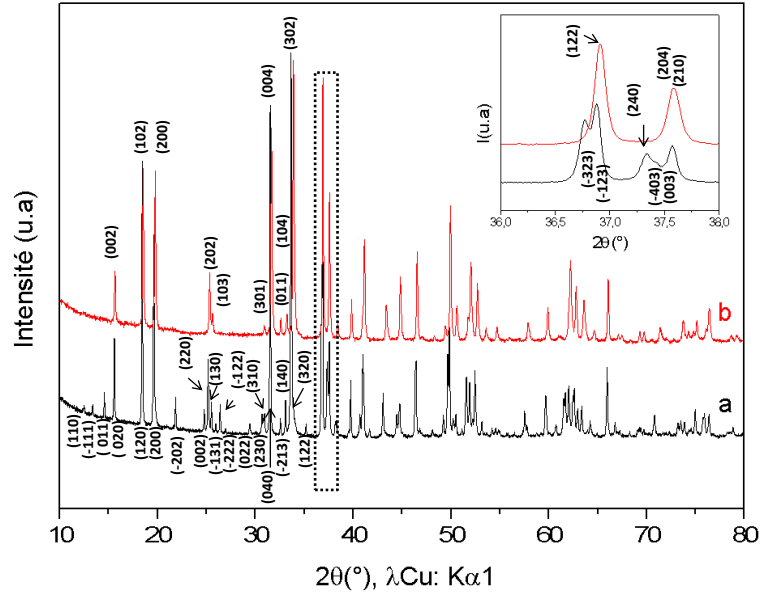


Figure III.4.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes a)  $\text{CaMn}_3\text{O}_6 = \text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (maille monoclinique G.E:  $P2_1/a$ ) et b)  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  (maille orthorhombique G.E:  $Pnma$ ). Les indexations (hkl) de la maille monoclinique et orthorhombique aux bas angles sont indiquées. Un agrandissement de  $2\theta = 36-38^\circ$  permettant de mieux visualiser le dédoublement des raies est proposé en insert.

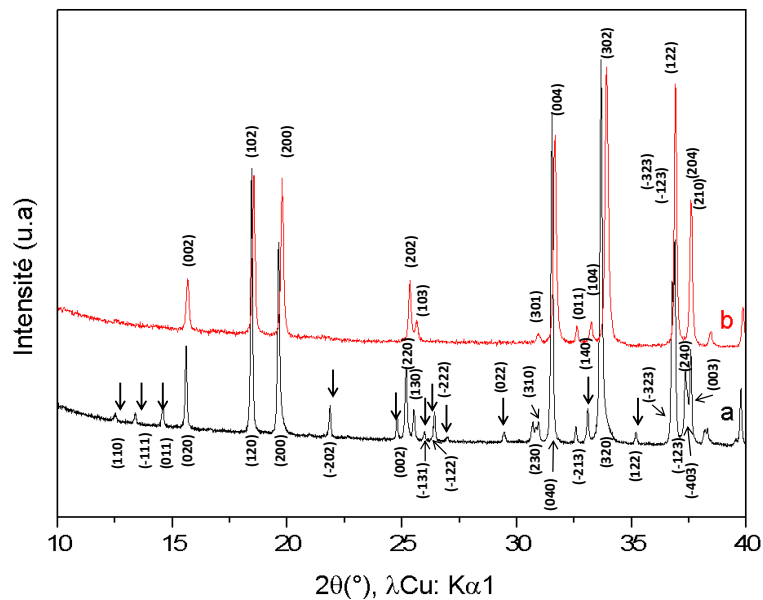


Figure III.4.3 : Agrandissement de  $2\theta = 10^\circ-40^\circ$  de la Figure III.4.2. Les raies de surstructures associées à la maille monoclinique (Figure III.8.a) sont indiquées par les flèches en gras.

Les diffractogrammes des rayons X, pour la solution solide  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0, 0,2, 0,4$  et  $0,47$ ) sont représentés à la Figure III.4.4 (compteurs lents). Dès les faibles taux d' $\text{Al}^{3+}$  ( $x=0,2$ ), la substitution de l'aluminium au manganèse entraîne en effet la disparition de la distorsion

monoclinique (absence des raies de la surstructure monoclinique aux bas angles (Figure III.4.5)). Le diffractogramme de la composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  s'indexe dans une maille orthorhombique. Pour la composition  $x=0,47$ , à  $2\Theta = 33^\circ$  un léger épaulement est visible et témoigne d'une impureté de type Brownmillerite<sup>[28]</sup> ( $\text{Ca}_2(\text{Mn,Al})_2\text{O}_5$ , G.E : Imma). La limite de solubilité est donc comprise entre  $x=0,4$  et  $x=0,47$ . Un affinement de profil (LeBail) a été effectué sur la composition  $x=0,47$  et les paramètres de maille sont les suivants  $a=8,978(1) \text{ \AA}$ ,  $b=2,8259(3) \text{ \AA}$ ,  $c=11,296(1) \text{ \AA}$  et  $V=286,59(1) \text{ \AA}^3$ . Par rapport à l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  à taux de calcium constant dans la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , les substitutions à l' $\text{Al}^{3+}$  ont donc permis d'augmenter le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  avec des compositions stabilisées dans une maille orthorhombique.

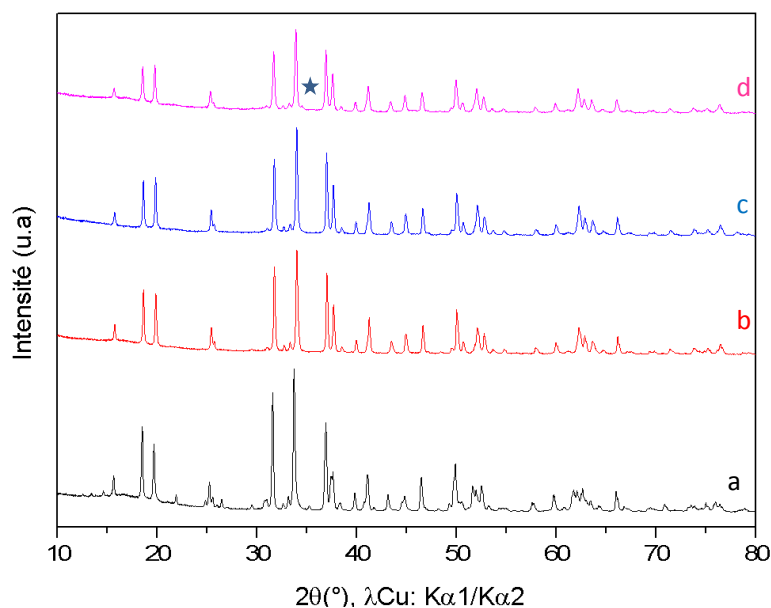


Figure III.4.4: Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes a)  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (maille monoclinique G.E: P21/a) et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  avec b)  $x=0,2$ , c)  $x=0,4$ , et d)  $x=0,47$  (maille orthorhombique, G.E: Pnma). Pour  $x=0,47$ , les raies de l'impureté de type Brownmillerite ( $\text{Ca}_2(\text{Mn,Al})_2\text{O}_5$ , G.E : Imma) sont indiquées par une étoile.

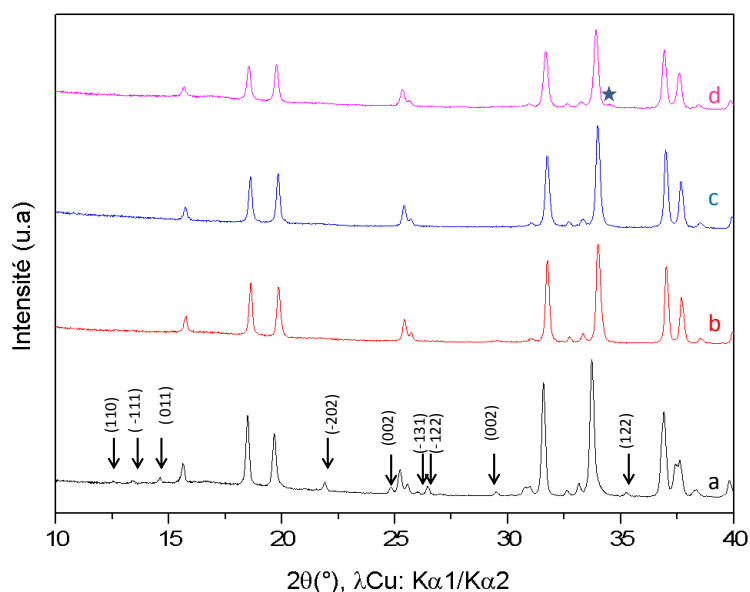


Figure III.4.5: Agrandissement de  $2\Theta=10^\circ-40^\circ$  de la Figure III.4.4. Les raies de structures associées à la maille monoclinique (DRX a)) sont indiquées par des flèches en gras.

Pour les compositions  $x(\text{Al})=0,2$  et  $0,4$  des affinements structuraux (de type Rietveld) ont été réalisés à partir des diagrammes de rayons X sur poudre utilisant la fonction de profil de Thompson Cox et Hastings (Figure III.4.6 et Figure III.4.7). Les résultats de ces affinements sont décrits dans le Tableau III.4.1. Dans les réseaux de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , le métal de transition est localisé dans les deux sites cristallographiques de positions de Wyckoff 4c ( $x, 1/4, z$ )<sup>[5],[29]</sup>. Compte tenu des deux numéros atomiques bien différents pour Mn ( $Z=25$ ) et Al ( $Z=13$ ), il sera aisé dans une première hypothèse structurale de bien localiser l'aluminium dans les deux sites cristallographiques du manganèse (Tableau III.4.1). Les deux sites correspondants aux cations  $\text{Mn}^{3+/4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont notés M(1) et M(2). D'après l'affinement du taux d'occupation (en fixant la composition chimique globale de l'aluminium avec le rapport Al/Mn), les ions  $\text{Al}^{3+}$  semblent être préférentiellement localisés dans le deuxième site du manganèse noté M(2). Notons également que la répartition d' $\text{Al}^{3+}$  tend vers un équilibre quand le taux d'aluminium augmente. Les distances interatomiques les plus significatives M-O et Ca-O ainsi que les écarts à la moyenne de ces distances sont reportées dans le Tableau III.4.2.

Les environnements sont différents pour les deux sites M(1) et M(2) mais ne varient presque pas selon le taux d'aluminium. Dans la composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ , l'écart à la moyenne pour le site M(2) est proche de  $0,03 \text{ \AA}$  (Tableau III.4.2) ce qui est très faible, signature d'une symétrie régulière dans les octaèdres  $\text{M(2)O}_6$  suggérant que ce site M(2) soit majoritairement occupé par les ions  $\text{Mn}^{4+}$ . En effet, la distance moyenne M(2)-O de  $1,94 \text{ \AA}$  ce qui est en excellent accord avec la présence d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  (distance théorique  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$  :  $r(\text{Mn}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}) = 1,96 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Al}^{3+}) + r(\text{O}^{2-}) = 1,95 \text{ \AA}$ ). De plus, la distance moyenne  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$  dans la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$  est de  $1,90 \text{ \AA}$ <sup>[30]</sup>, ce qui conforte l'idée d'un site octaédrique où l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  est majoritairement présent. Les octaèdres  $\text{M(1)O}_6$  sont décrits par deux distances axiales M(1)-O qui sont de  $2,22 \text{ \AA}$  et de  $2,30 \text{ \AA}$  et quatre distances équatoriales qui sont plus courtes, soit d'environ  $1,92 \text{ \AA}$ , signature d'un site très distordu et cohérent avec la présence de l'ion Jahn Teller  $\text{Mn}^{3+}$  où l'octaèdre est distordu selon l'axe apical<sup>[31]</sup>. L'écart à la moyenne de ces distances est proche de  $0,15 \text{ \AA}$ , montrant ainsi une plus grande distorsion par rapport aux octaèdres  $\text{M(2)O}_6$ . Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont entourés de 8 oxygènes formant ainsi des prismes trigonaux comme dans le cas du composé parent  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  (Cf. Paragraphe III.3). Le site du  $\text{Ca}^{2+}$  est légèrement distordu et les distances Ca-O permettent de calculer une valence proche de 2 avec une distance moyenne Ca-O égale à  $2,46 \text{ \AA}$  (en coordinence 8  $r(\text{Ca}^{2+})=1,12 \text{ \AA}$  et  $r(\text{O}^{2-})=1,40 \text{ \AA}$ , la distance  $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$  théorique est de  $2,52 \text{ \AA}$ ). Il faut néanmoins souligner que le facteur d'agitation thermique élevé du  $\text{Ca}^{2+}$  est lié au désordre statistique et au fort taux de lacunes. Les environnements sont quasiment identiques pour la composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ .

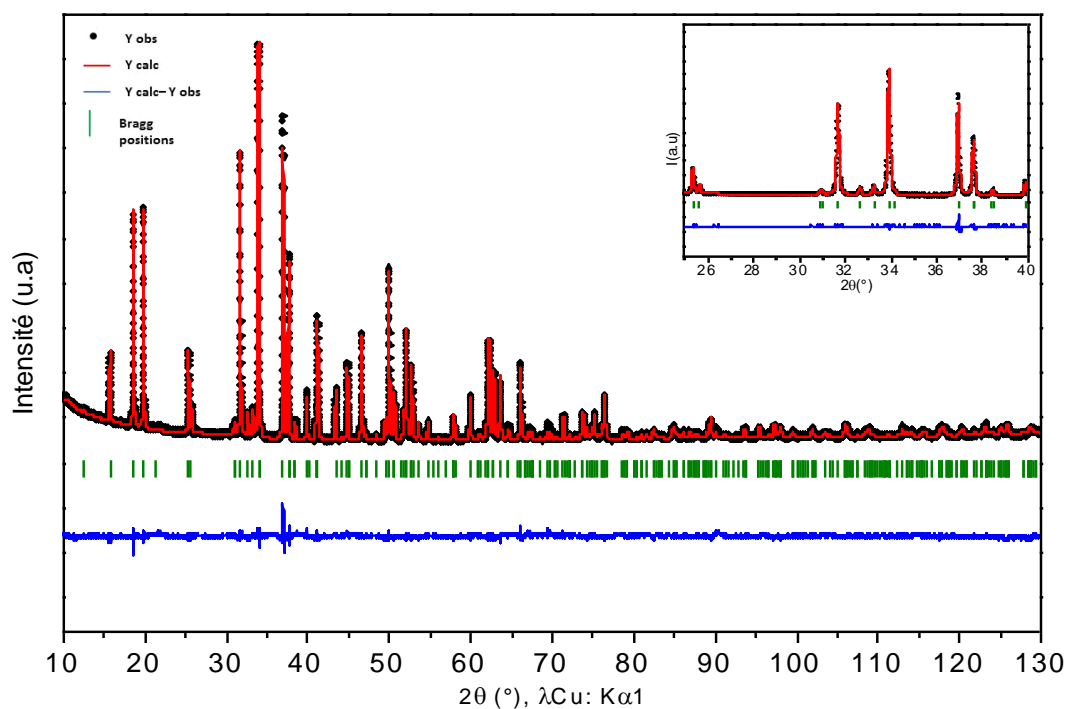


Figure III.4.6: Affinement de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$  (maille orthorhombique, hypothèse : les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent les 2 sites du Mn). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir) et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont notés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 25\text{--}40^\circ$  est proposé en insert.

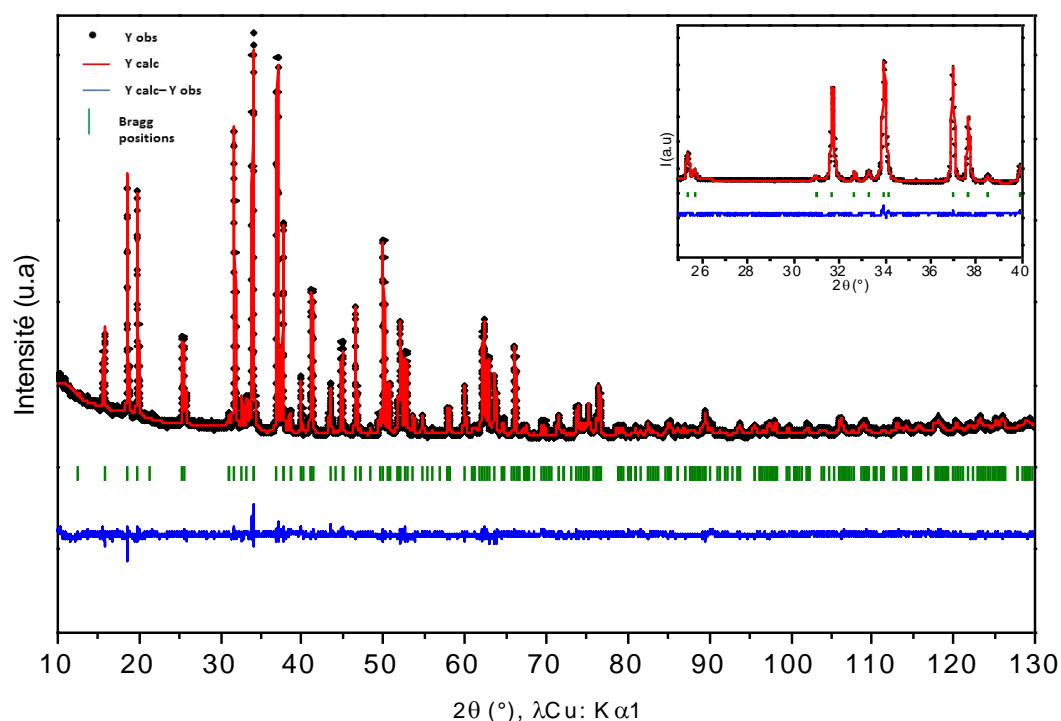


Figure III.4.7: Affinement de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (compteur Rietveld) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  (maille orthorhombique, hypothèse : les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent les 2 sites du Mn). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir) et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont notés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 25\text{--}40^\circ$  est proposé en insert.



### Chapitre 3 : Les systèmes de structure à tunnel : l'oxyde $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ et ses dérivés substitués

Tableau III.4.1 : Positions atomiques et paramètres de maille déterminés par affinement structural de type Rietveld à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (Figure III.4.6 et Figure III.4.7) des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ . Les facteurs de confiance CRp, CRpw et RBragg sont mentionnés. Hypothèse structurale : les atomes d' $\text{Al}^{3+}$  sont localisés dans les deux sites du Mn.

Atomes	Positions de Wyckoff	x (Al)	x	y	z	Biso [Å <sup>2</sup> ]	Taux d'occupation
Ca(1)	4c	0,2	0,2446(3)	¼	0,3329(1)	2,68(5)	0,666
		0,4	0,2452(3)	¼	0,3335(2)	3,79(8)	0,666
Mn(1)	4c	0,2	0,0694(1)	¼	0,1115(6)	0,34(1)	0,942(2)
		0,4	0,0705	¼	0,1113(9)	0,323(1)	0,846(1)
Al(1)	4c	0,2	0,0694(1)	¼	0,1115(6)	0,34(1)	0,056
		0,4	0,0705	¼	0,1113(9)	0,323(1)	0,154(1)
Mn(2)	4c	0,2	0,0831(1)	¼	0,5946(6)	0,34(1)	0,856(2)
		0,4	0,0828(2)	¼	0,594(1)	0,323(1)	0,754(1)
Al(2)	4c	0,2	0,0831	¼	0,5946(6)	0,34(1)	0,144
		0,4	0,0828	¼	0,5942(1)	0,323(1)	0,246 (1)
O(1)	4c	0,2	0,2920(3)	¼	0,6511(2)	0,36(2)	1
		0,4	0,2900(5)	¼	0,6512(3)	1,01(4)	1
O(2)	4c	0,2	0,3832(2)	¼	0,9796(2)	0,36(2)	1
		0,4	0,3829(4)	¼	0,9800(3)	1,01(4)	1
O(3)	4c	0,2	0,4745(3)	¼	0,1978(2)	0,36(2)	1
		0,4	0,4764(5)	¼	0,1985(3)	1,01(4)	1
O(4)	4c	0,2	0,0710(4)	¼	0,9148(2)	0,36(2)	1
		0,4	0,0691(6)	¼	0,9149(3)	1,01(4)	1
Paramètres de maille G.E : Pnma							
	x (Al)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )		
	0,2	8,9660(2)	2,8249(4)	11,2881(2)	285,908(9)		
	0,4	8,9535(2)	2,8239(9)	11,2802(3)	285,21(1)		
Facteurs de confiance							
	x (Al)	Crp (%)	Cwp (%)	RBragg (%)			
	0,2	15,7	12,9	8,66			
	0,4	15,7	12,6	6,42			

Tableau III.4.2 : Distances interatomiques les plus significatives et valences déterminées avec l'affinement Rietveld des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (Tableau III.4.1). Les distances moyennes  $\langle \text{M-O} \rangle$  et  $\langle \text{Ca-O} \rangle$  et les écarts à la moyenne des distances ainsi que les calculs de valence sont mentionnés. Hypothèse structurale les atomes d' $\text{Al}^{3+}$  sont localisés dans les deux sites M(1) et M(2). \*M=site (Mn/Al).

x(Al)	Distances (Å)	
	0,2	0,4
M*(1)-O1	1,932(1) x 2	1,937(3) x 2
M(1)-O3	2,313(3)	2,303(4)
M(1)-O4	1,915(2) x 2	1,909(4) x 2
	2,220(2)	2,215(3)
$\langle \text{M(1)-O} \rangle$	<b>2,038</b>	<b>2,035</b>
$ \text{M(1)-O} - \langle \text{M(1)-O} \rangle /6$	<b>0,152</b>	<b>0,153</b>
M(2)-O1	1,977(2)	1,964(5)
M(2)-O2	1,941(1) x 2	1,935(3) x 2
	1,979(2)	1,976(4)
M(2)-O3	1,903(2) x 2	1,912(3) x 2
$\langle \text{M(2)-O} \rangle$	<b>1,940</b>	<b>1,939</b>
$ \text{M(2)-O} - \langle \text{M(2)-O} \rangle /6$	<b>0,025</b>	<b>0,028</b>
Ca(1)-O1	2,513(2) x 2	2,515(4) x 2
Ca(1)-O2	2,459(2) x 2	2,458(4) x 2
Ca(1)-O3	2,447(3)	2,434(5)
	2,563(3)	2,569(5)
Ca(1)-O4	2,361(3) x 2	2,365(5) x 2
$\langle \text{Ca(1)-O} \rangle$	<b>2,460</b>	<b>2,460</b>
$ \text{Ca(1)-O} - \langle \text{Ca(1)-O} \rangle /8$	<b>0,052</b>	<b>0,055</b>
Brown bond valence	<b>2,14</b>	<b>2,31</b>

Une seconde hypothèse structurale, localisant tous les ions  $\text{Al}^{3+}$  dans le site M(2) est décrite dans ce paragraphe. Considérant les facteurs conventionnels de confiance, il est remarquable de noter que le  $R_{\text{Bragg}}$  varie peu et reste suffisamment faible avec cette dernière hypothèse structurale (Tableau III.4.3). Les distances Mn(1)-O, M(2)-O (M=Mn/Al), Ca-O et les valences sont quant à elles peu impactées par cette nouvelle hypothèse (Tableau III.4.4). Cette dernière hypothèse, qui semble d'un point de vue stérique la plus acceptable a été retenue. En effet, puisque l'aluminium est un ion isotrope et qu'en coordinence octaédrique son rayon ionique est quasi égal à celui du  $\text{Mn}^{4+}$ , la stabilisation des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans un site régulier est donc plus favorable. Les diagrammes des rayons X sur poudre affinés avec la méthode Rietveld pour les deux compositions  $x(\text{Al})=0,2$  et  $0,4$  sont présentés respectivement sur les Figures III.4.8-9. Figure III.4.8 et la Figure III.4.9.

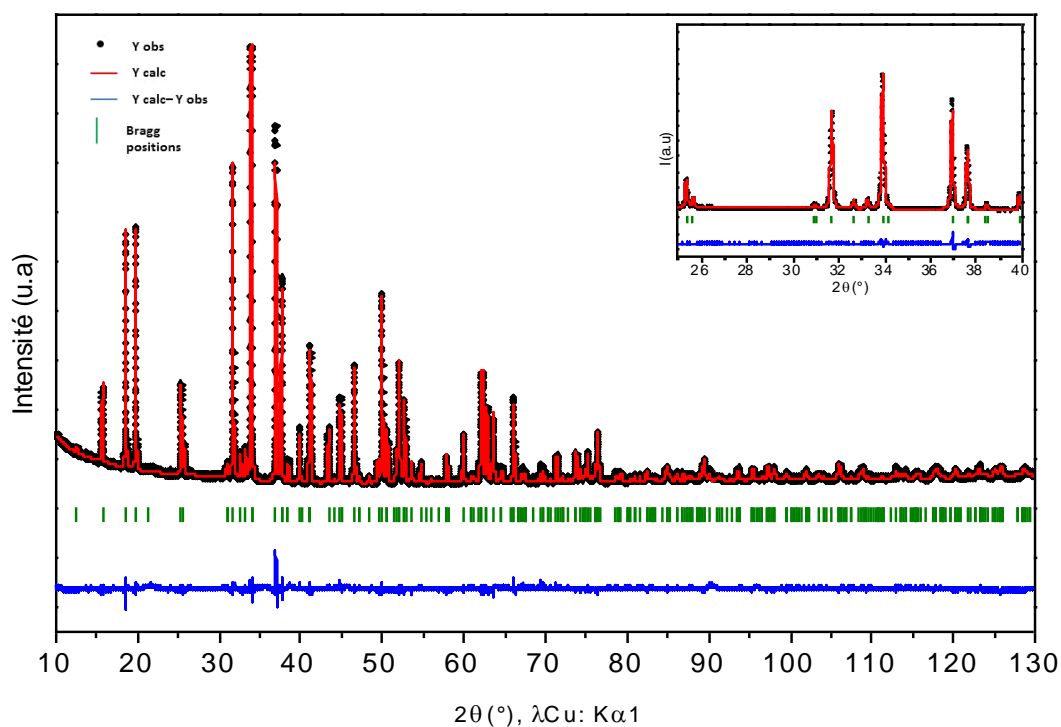


Figure III.4.8 : Affinement de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (compteur Rietveld) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$  (maille orthorhombique, hypothèse : les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent seulement le site M(2)). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir) et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont notés en vert. Un agrandissement de  $2\theta=25-40^\circ$  est proposé en insert.

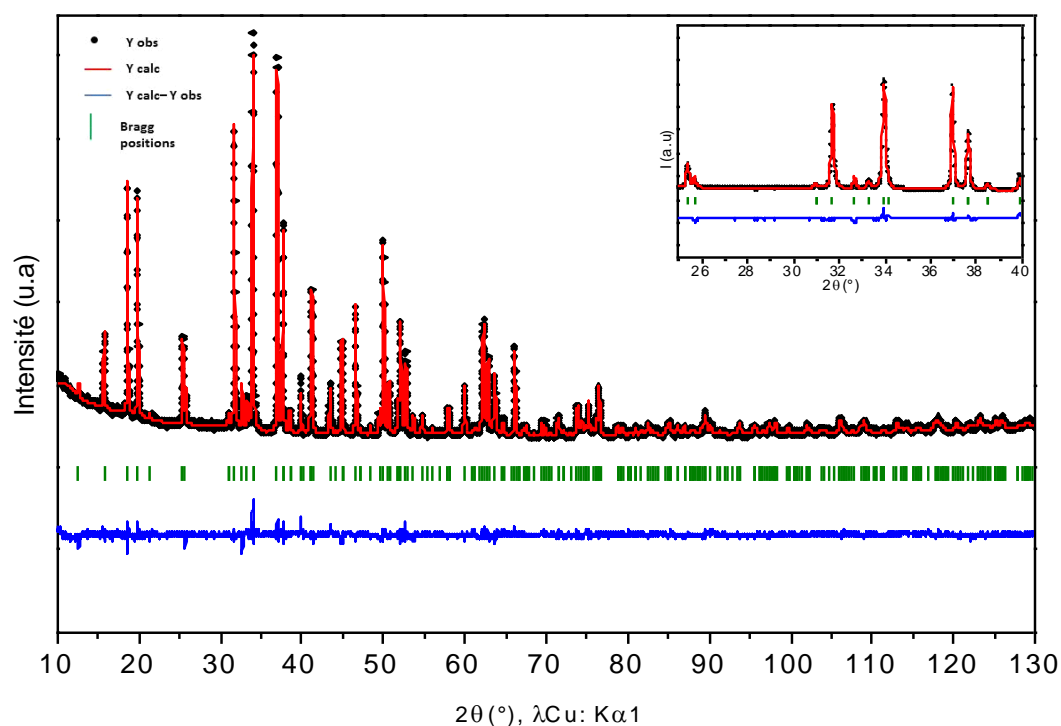


Figure III.4.9 : Affinement de type Rietveld à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (compteur Rietveld) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  (maille orthorhombique, hypothèse : les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent seulement le site M(2)). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir) et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont notés en vert. Un agrandissement de  $2\theta=25-40^\circ$  est proposé en insert.

### Chapitre 3 : Les systèmes de structure à tunnel : l'oxyde $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ et ses dérivés substitués

Tableau III.4.3 : Positions atomiques et paramètres de maille déterminés par affinement structural de type Rietveld à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (Figure III.4.8 et Figure III.4.9) des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ . Les facteurs de confiance CRp, CRpw et RBragg sont mentionnés. Hypothèse structurale les atomes d' $\text{Al}^{3+}$  sont localisés dans le site M(2).

Atomes	Positions de Wyckoff	x (Al)	x	y	z	Biso [Å <sup>2</sup> ]	Taux d'occupation
Ca(1)	4c	0,2	0,2439(2)	¼	0,3324(1)	2,87(5)	0,66
		0,4	0,2439(4)	¼	0,3315(2)	4,49(9)	0,66
Mn(1)	4c	0,2	0,0692(1)	¼	0,11123(6)	0,32(1)	1
		0,4	0,0701(2)	¼	0,1105(1))	0,28(1)	1
Mn(2)	4c	0,2	0,0837(1)	¼	0,59452(7)	0,32(1)	0,8
		0,4	0,0841(2)	¼	0,0841(2)	0,28(1)	0,6
Al(2)	4c	0,2	0,0837(1)	¼	0,59452(7)	0,32(1)	0,2
		0,4	0,0841(2)	¼	0,5942(1)	0,28(1)	0,4
O(1)	4c	0,2	0,2935(3)	¼	0,6506(2)	0,39(2)	1
		0,4	0,2933(5)	¼	0,6497(4)	1,14(5)	1
O(2)	4c	0,2	0,3827(3)	¼	0,9781(2)	0,39(2)	1
		0,4	0,3814(4)	¼	0,9761(4)	1,14(5)	1
O(3)	4c	0,2	0,4740(3)	¼	0,1977(2)	0,39(2)	1
		0,4	0,4747(5)	¼	0,1970(4)	1,14(5)	1
O(4)	4c	0,2	0,0712(4)	¼	0,9152(2)	0,39(2)	1
		0,4	0,0705(6)	¼	0,9153(3)	1,14(5)	1
Paramètres de maille G.E: Pnma							
x (Al)		a (Å)		b(Å)		c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )
0,2		8,9660(2)		2,82493(4)		11,2881(2)	285,908(8)
0,4		8,9532(3)		2,8238(1)		11,2802(4)	285,20(1)
Facteurs de confiance							
x (Al)		CRp (%)		CRwp (%)		RBragg (%)	
0,2		15,8		13,1		8,79	
0,4		16,9		14,0		7,00	

Tableau III.4.4 : Distances interatomiques les plus significatives et valences déterminées avec l'affinement Rietveld des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (Tableau III.4.3). Les distances moyennes  $\langle \text{Mn-O} \rangle$ ,  $\langle \text{M-O} \rangle$  et  $\langle \text{Ca-O} \rangle$  et les écarts à la moyenne des distances ainsi que les calculs de valence sont mentionnés. Hypothèse structurale : les atomes d' $\text{Al}^{3+}$  sont localisés dans le site M(2), (M=site (Mn/Al)).

Distances (Å)		
x(Al)	0,2	0,4
Mn(1)-O1	1,925(1) x 2	1,919(3) x 2
Mn(1)-O3	2,318(3)	2,333(4)
Mn(1)-O4	1,915(2) x 2	1,914(4) x 2
	2,212(2)	2,200(3)
$\langle \text{Mn(1)-O} \rangle$	<b>2,035</b>	<b>2,033</b>
$ \text{Mn(1)-O} - \langle \text{Mn(1)-O} \rangle /6$	<b>0,153</b>	<b>0,155</b>
Brown bond valence sum	<b>3,10</b>	<b>3,13</b>
M(2)-O1	1,980(2)	1,975(5)
M(2)-O2	1,951(1) x 2	1,965(3) x 2
	1,979(2)	1,980(5)
M(2)-O3	1,903(2) x 2	1,901(3) x 2
$\langle \text{M(2)-O} \rangle$	1,945	1,948
$ \text{M(2)-O} - \langle \text{M(2)-O} \rangle /6$	<b>0,028</b>	<b>0,031</b>
Ca(1)-O1	2,512(2) x 2	2,511(4) x 2
Ca(1)-O2	2,457(3) x 2	2,433(4) x 2
Ca(1)-O3	2,440(3)	2,432(6)
	2,570(3)	2,562(2)
Ca(1)-O4	2,362(3) x 2	2,376(5) x 2
$\langle \text{Ca(1)-O} \rangle$	2,459	2,545
$ \text{Ca(1)-O} - \langle \text{Ca(1)-O} \rangle /8$	<b>0,054</b>	<b>0,055</b>
Brown bond valence sum	<b>2,15</b>	<b>2,17</b>

Les travaux de Tao Yang *et al.*<sup>[4]</sup> sur la solution solide  $\text{Ca}_{1-\delta}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ont montré que le composé  $\text{Ca}_{0,75}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\delta=0,25$  et  $x=2$ ) de maille orthorhombique (G.E : Pnma) présentait deux sites pour le manganèse : 1 site M(1)  $\text{Mn}^{3+}$  et 1 site M(2)  $\text{Mn}^{3,5+}$ . La distorsion des octaèdres dans le site Mn(1) due à l'ion Jahn Teller  $\text{Mn}^{3+}$  est identique à celle observée dans les composés substitués à l' $\text{Al}^{3+}$  avec quatre distances courtes (1,92 Å) et deux distances longues (d'environ 2,2 Å à 2,3 Å). Le site du  $\text{Mn}^{3,5+}$  est lui plus volumineux et sensiblement plus distordu que dans le cas des phases substituées à l' $\text{Al}^{3+}$  (distances M-O de 1,92 Å à 2,08 Å pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,75}\text{Mn}_2\text{O}_4$ <sup>[4]</sup> contre 1,92 Å à 1,98 Å dans les phases substituées à l' $\text{Al}^{3+}$  pour le site M(2)). La diminution de la distorsion des octaèdres dans le site M(2) témoigne donc de la substitution de l' $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{3+}$  (ion Jahn Teller) à taux de  $\text{Mn}^{4+}$  constant par formule. Le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  augmente alors avec le taux d'aluminium. Sur la base de ces affinements structuraux, considérant que l' $\text{Al}^{3+}$  se substitue au  $\text{Mn}^{3+}$  dans le site M(2) et en préservant l'électroneutralité de la formule de départ pour l'oxyde non substitué (dans une maille orthorhombique,  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})^{\text{M(1)}}(\text{Mn}^{3+}_{0,33}\text{Mn}^{4+}_{0,66})^{\text{M(2)}}\text{O}_4$ ), les formules chimiques des deux compositions à l'aluminium peuvent être écrites de la manière suivante :  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})^{\text{M(1)}}(\text{Mn}^{4+}_{0,67}\text{Mn}^{3+}_{0,13}\text{Al}_{0,2})^{\text{M(2)}}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+}_{0,93}\text{Mn}^{4+}_{0,07})^{\text{M(1)}}(\text{Mn}^{4+}_{0,6}\text{Al}^{3+}_{0,4})^{\text{M(2)}}\text{O}_4$  pour  $x(\text{Al})=0,2$  et  $0,4$  respectivement. Dans le cas de l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (dans une maille

moyenne orthorhombique avec 1 site où la valence du manganèse est + 3 et 1 autre site où elle est égale à + 3,66) la valence du manganèse dans le site Mn(1) est égale à +3. A  $x(\text{Al})=0,2$ , la valence du manganèse dans ce site Mn(1) reste identique tandis qu'à  $x(\text{Al})=0,4$ , elle augmente à +3,07. La valence du manganèse dans le site M(2) quant à elle croît avec le taux d'aluminium et varie de +3,66, +3,84 à +4 d'après les hypothèses de formules chimiques pour  $x=0$ , 0,2 et 0,4, respectivement. Le cas idéal serait de séparer les deux valences du manganèse avec un site 100%  $\text{Mn}^{3+}$  et un site 100%  $\text{Mn}^{4+}$ . Pour ce faire il faudrait cibler la composition suivante avec  $x=0,33$ , soit  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})(\text{Mn}^{4+}_{0,66}\text{Al}^{3+}_{0,33})\text{O}_4$ . Ainsi, le site Mn (1) qui serait occupé par 100% d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  et le site M(2) qui serait occupé par 2/3 d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  et 1/3 d'ion  $\text{Al}^{3+}$ . En outre, notons que ce second modèle conduit à des valences de Brown du  $\text{Ca}^{2+}$  plus proches de 2 (BVS=2,31 pour  $x(\text{Al})0,4$  avec la distribution de l' $\text{Al}^{3+}$  dans les 2 sites et BVS=2,17 ( $x(\text{Al})=0,4$ ) avec le modèle où l' $\text{Al}^{3+}$  n'occupe que le site Mn(2)).

La substitution de  $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{3+}$  au sein du site M(2) modifie donc la distorsion des octaèdres  $\text{MO}_6$  au sein du réseau 3D à tunnels et permet ainsi d'accroître la symétrie vers une structure orthorhombique. Les deux structures sont représentées aux Figures III.4.10.1-2. La Figure III.4.10.1.a décrit la structure de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  de maille monoclinique, de groupe d'espace P21/a avec quatre sites  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$  (en orange) et deux sites  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}$  (en gris). La double chaîne rutile où quatre octaèdres ( $\text{Mn}^{4-\delta}\text{O}_6$ ) sont séparés par deux octaèdres  $\text{Mn}^{3+\delta}\text{O}_6$  est illustrée à la Figure III.4.10.1.b. La Figure III.4.10.b décrit la structure de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ ) de symétrie orthorhombique avec deux sites du Mn, dont un site  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}$  (en orange) et un site  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}/\text{Al}^{3+}$  (en gris). Les doubles chaînes rutiles qui stabilisent alors seulement les ions  $\text{Mn}^{4+}$  et les ions  $\text{Al}^{3+}$  substitués aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans le composé parent  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sont présentées à la Figure III.4.10.2.b (ces doubles chaînes rutile illustrent le cas idéal  $x(\text{Al})=0,33$  à savoir lorsque tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$  ont été remplacés par l' $\text{Al}^{3+}$  et où l'ordre  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  peut être attendu).

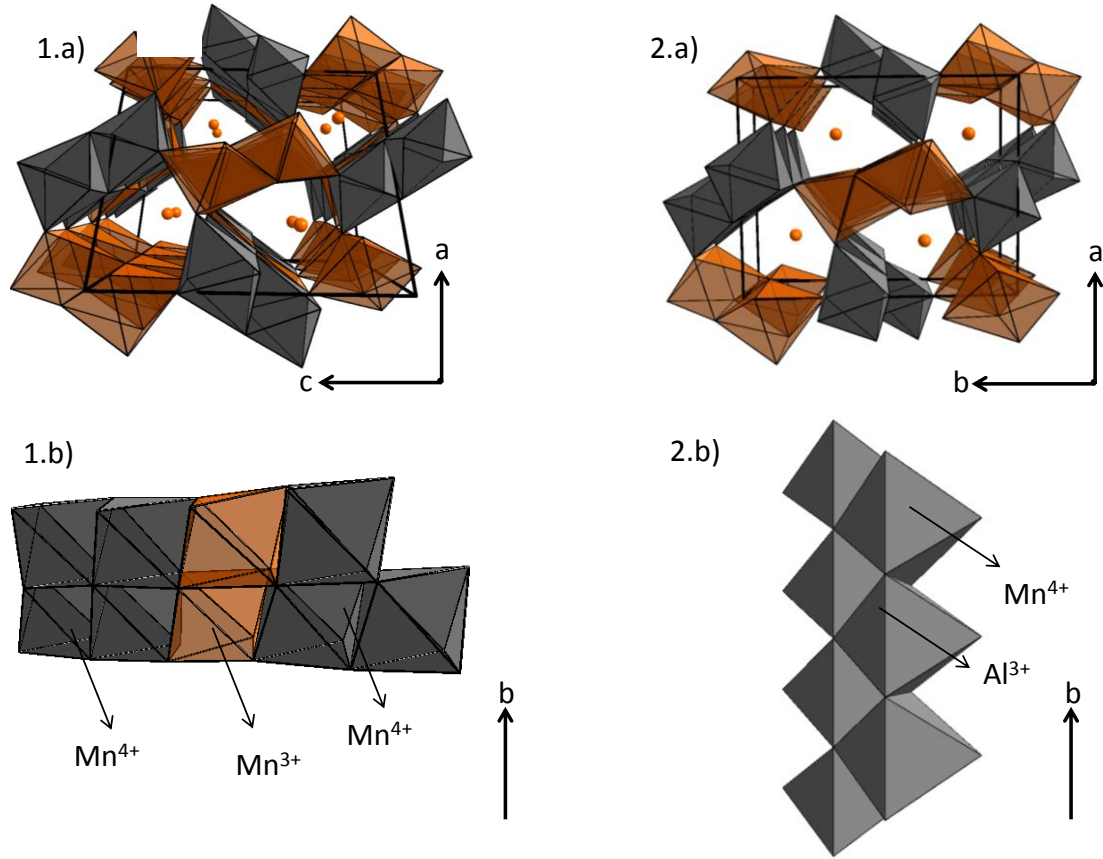


Figure III.4.10 : Représentation structurale de :

- 1.a) l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6 = \text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  de maille monoclinique (G.E:P21/a) avec quatre sites des ions  $\text{Mn}^{3+/4+}$  où les octaèdres  $\text{Mn}^{3+/4+}\text{O}_6$  sont en orange et deux sites des ions  $\text{Mn}^{4+}$  où les octaèdres sont en gris.

- 2.a) des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ ) de maille orthorhombique (G.E:Pnma) avec un site  $\text{Mn}^{3+/4+}$  où les octaèdres  $\text{Mn}^{3+/4+}\text{O}_6$  sont en orange et un site  $\text{Mn}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  où les octaèdres  $(\text{Mn}^{4+}/\text{Al}^{3+})\text{O}_6$  sont en gris.

Les figures 1.b et 2.b représentent l'enchaînement des octaèdres dans les doubles chaînes rutiles correspondantes 1.b) aux octaèdres  $\text{Mn}^{3+/4+}\text{O}_6$  dans le cas de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et 2.b) aux octaèdres  $(\text{Mn}^{4+}/\text{Al}^{3+})\text{O}_6$  dans le cas de la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  lorsque les ions  $\text{Al}^{3+}$  remplacent tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$  ( $x=0,33$ ).

Les variations des paramètres de maille (a, b et c) et du volume selon le taux d'aluminium sont représentées sur la Figure III.4.11 et montrent une forte diminution de tous ces paramètres dès les faibles taux d'aluminium qui semble tendre ensuite vers une asymptote à  $x=0,4$ , proche de la limite de solubilité qui est entre  $x=0,4$  et  $x=0,47$ . Les paramètres de maille de la composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  en symétrie orthorhombique sont déterminés grâce à la matrice de passage de la maille orthorhombique à la maille monoclinique. La relation entre les vecteurs de la maille maille monoclinique et la maille orthorhombique est donnée par la formule suivante, avec o : maille orthorhombique et m: maille monoclinique.

$$(\text{am}, \text{bm}, \text{cm}) = (\text{ao}, \text{bo}, \text{co}) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Les paramètres de maille calculés sont alors :  $a_o = a_m \sin \beta_m$ ,  $b_o = c_m/3$  et  $c_o = b_m$  (soit  $a = 9,0301(1)$  Å,  $b = 2,8289(3)$  Å,  $c = 11,3311(1)$  Å,  $V = 289,45(1)$  Å<sup>3</sup>). En considérant le réseau anionique 100%

occupé, la substitution de l'aluminium (plus petit) au  $\text{Mn}^{3+}$  (plus volumineux) engendre une diminution des paramètres  $a$ ,  $b$ , et  $c$  ce qui atteste de la substitution de l' $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{3+}$ . Pour  $x(\text{Al})=0,33$ , la formule chimique s'écrit  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})(\text{Al}^{3+}_{0,33}\text{Mn}^{4+}_{0,66})\text{O}_4$  avec l'hypothèse que tous les atomes d'aluminium devraient remplacer les ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans ce site M(2). Au-delà de  $x=0,33$ , l'excès de  $\text{Mn}^{4+}$  dans le site 2 (noté M(2)) se stabilise alors dans le site M(1) préférentiellement associé aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  où les octaèdres sont très distordus. C'est pourquoi, la limite de solubilité est rapidement atteinte lorsque  $x>0,4$  où la limite maximale du taux de  $\text{Mn}^{4+}$  dans ce site se situe entre 0,07 et 0,14. L'évolution des paramètres de maille se traduit alors par un plateau. Ce réseau 3D à tunnels qui présente des octaèdres particulièrement distordus stabilisant du  $\text{Mn}^{3+}$  ne supporterait pas, de trop fortes quantités de  $\text{Mn}^{4+}$ .

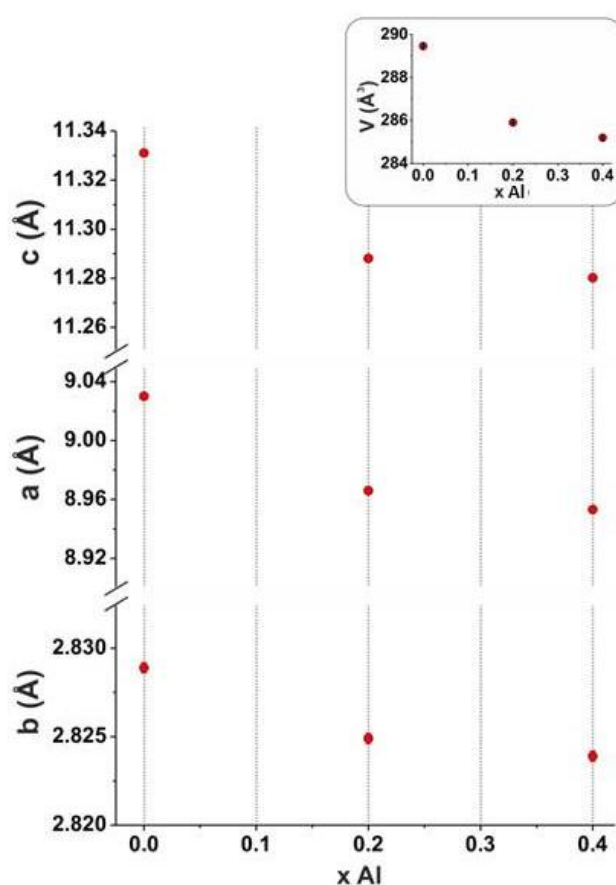


Figure III.4.11 : Variations des paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et du volume de maille des composés issus la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0,4$ ) (maille orthorhombique G.E: Pnma) en fonction du taux d'aluminium.

### III.4.3 Comparaison des propriétés magnétiques des oxydes de formule $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,4$ )

La Figure III.4.12 illustre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (de 4K à 400K) des différents oxydes sous un champ magnétique de 10KOe. Un agrandissement entre 150K et 400K de la Figure III.4.12 est proposé en insert.



Dans le cas de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , un maximum local est observé à  $T=50$  K. Un écart entre les courbes ZFC (Zero Field Cooled) et FC (Field Cooled) pour cet oxyde est observé à basse température. Ce comportement magnétique a déjà été observé pour les phases  $\text{Ba}_{1,2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  de type Hollandite formées également par des doubles chaînes rutile d'octaèdres à arêtes communes <sup>[32]</sup>. La loi de Curie Weiss entre 250°C et 400°C (Figure III.4.13) conduit à une valeur de  $\Theta_p = -600\text{K}$  ce qui traduit un comportement fortement antiferromagnétique pour le composé sans aluminium. Le moment effectif ( $\mu_{\text{eff}}$ ) est estimé à 5,00  $\mu_B/\text{Mn}$ . Cette valeur est proche de celle rapportée par Glaunsinger *et al.* <sup>[33]</sup> ( $\mu_{\text{eff}}=4,78$   $\mu_B/\text{Mn}$ ) mais plus grande que celle attendue pour un modèle ionique d'ions isolés correspondant à 4,58  $\mu_B/\text{Mn}$ . Ces écarts à l'idéalité montrent que le comportement magnétique dans cette gamme de température ne peut être associé à un paramagnétisme d'ions isolés ce qui pourrait expliquer les écarts déjà rapportés <sup>[3], [33]</sup>. Deux hypothèses pourraient être à l'origine de ces écarts. La première serait de considérer la présence de clusters magnétiques sur la base de l'hypothèse structurale émise par Hadermann *et al.* <sup>[3]</sup> où des blocs de quatre octaèdres  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}\text{O}_6$  sont séparés par deux octaèdres  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}\text{O}_6$  (Cf. Figure III.4.10.1.b) avec un ordre lacune : calcium 1:2 induisant un ordre de charge  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Ce phénomène de clusters magnétiques a déjà été observé pour des manganites de type  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  (sans ordre de charge) pour des transitions paramagnétique à ferromagnétique <sup>[34]</sup> et pour les manganites de formule  $\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  avec un ordre de charge  $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+}$  (3:1) <sup>[35]</sup>. Le ratio  $|\Theta|/T_N \approx 30$  associé à la faible hystérèse thermique en dessous de 50K entre les courbes ZFC et FC traduit des phénomènes de frustration <sup>[36]</sup>. Afin d'observer un état paramagnétique d'ions isolés il faudrait alors effectuer des mesures à plus hautes températures <sup>[37]</sup>. La seconde hypothèse pour expliquer cet écart au comportement d'ions isolés est basée sur le fait que la loi de Curie-Weiss ne tient pas compte des corrélations électroniques et en particulier du recouvrement direct entre les orbitales  $t_{2g}$  dans les doubles chaînes formées par les octaèdres  $\text{MnO}_6$  à arêtes communes. C'est pourquoi le comportement observé a été modélisé par une loi de Curie-Weiss intégrant un terme paramagnétique indépendant de la température, soit avec l'équation  $\chi(T) = \chi_0 + C / (T - \theta)$  telle que proposée dans le cas de la Hollandite  $\text{Ba}_{1,2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  <sup>[32]</sup>. La gamme de température choisie pour le traitement des données qui est de 150 à 390 K a été déduite de différents tests préliminaires permettant d'extraire le meilleur facteur de confiance. Les résultats et les facteurs de confiance obtenus pour les trois compositions  $x(\text{Al})=0, 0,2$  et  $0,4$  sont présentés dans le Tableau III.4.5. Le moment paramagnétique estimé  $\mu_{\text{eff}}$  pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  est maintenant inférieur à celui attendu pour un modèle ionique montrant ainsi une répartition entre les électrons localisés et délocalisés.

Egalement, lorsque l'aluminium se substitue aux ions  $\text{Mn}^{3+}$ , le caractère antiferromagnétique diminue. A basse température, les courbes de susceptibilité magnétique ne présentent pas de maximum local. Les températures  $\Theta_p$  restent toujours négatives (Figure III.4.13) et sont de l'ordre de -300K et de -200K pour  $x(\text{Al})=0,2$  et  $0,4$ , respectivement. Les valeurs des moments effectifs pour les deux compositions à l'aluminium diminuent clairement par rapport à la composition sans  $\text{Al}^{3+}$  ( $x(\text{Al})=0$ ,  $\mu_{\text{eff}}= 5,00$   $\mu_B/\text{Mn}$ ) puisqu'elles sont de  $\mu_{\text{eff}}= 4,30$   $\mu_B/\text{Mn}$  et  $\mu_{\text{eff}}= 4,22$   $\mu_B/\text{Mn}$  pour les compositions  $x(\text{Al})=0,2$  et  $0,4$  respectivement. Les valeurs théoriques sont quant à elles plus élevées  $\mu_{\text{eff}}= 4,54$   $\mu_B/\text{Mn}$  et  $\mu_{\text{eff}}= 4,50$   $\mu_B/\text{Mn}$  pour les compositions  $x=0,2$  et  $x=0,4$  respectivement. Si l'on considère la loi de Curie-Weiss avec un terme paramagnétique indépendant de la température, une quantité importante d'électrons délocalisés serait encore présente dans les doubles chaînes et ce malgré la présence de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  ( $3s^0$ ) (TIP élevé,  $\mu_{\text{eff}}$  inférieur à  $\mu_{s0}$ ). Les températures paramagnétiques sont également négatives avec ce modèle et témoignent de la présence

d'interactions de super échange antiferromagnétiques, leurs valeurs absolues sont en meilleur accord avec la gamme de température pour laquelle les données sont ajustées. En effet, les valeurs absolues des  $\Theta_p$  sont comprises dans la gamme des températures utilisées pour le modèle.

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de la variation de l'aimantation en fonction du taux d' $\text{Al}^{3+}$  à des températures inférieures à 50K, des cycles d'hystérèse  $M=f(H)$  à 4 K ont été effectués (Figure III.4.14). Pour le composé  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , un comportement linéaire passant par l'origine témoigne d'interactions antiferromagnétiques. Pour  $x=0,2$  (en noir) et  $x=0,4$  (en bleu) les cycles d'hystérèses s'ouvrent d'autant plus que le taux d' $\text{Al}^{3+}$  est important. Cela illustre clairement une diminution progressive des interactions antiferromagnétiques avec le taux d'aluminium. En effet, les champs coercitifs  $H_c$  des compositions  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  sont de l'ordre de 500 Oe et 1450 Oe respectivement et les aimantations rémanentes  $M_R$  sont respectivement de l'ordre de 20 Oe et 170 Oe.

Au sein de ce réseau à tunnel basé sur le modèle structural de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  comme pour les structures de type Hollandite à base de manganèse, les températures d'ordre sont en dessous de 50K avec un état magnétique qui est globalement antiferromagnétique. Lorsque les ions  $\text{Al}^{3+}$  se substituent au  $\text{Mn}^{3+}$ , les températures d'ordre définies par le minimum des courbes dérivées sont toujours d'environ  $50\text{K} \pm 5\text{K}$ . Cela laisse suggérer que le magnétisme global est principalement contrôlé par les interactions d'échange magnétique intra-chaîne au sein des doubles chaînes rutiles et que les écarts observés d'une composition chimique à une autre proviennent des échanges magnétiques inter-chaînes. Fukuzawa *et al.* [38] proposent sur la base de calculs issus de la méthode Hartree-Fock que les interactions de double échange de type  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ , de super échange de type  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  sont ferromagnétiques à l'intérieur de la double chaîne en raison de l'ordre de charge présent au sein du réseau. Ces interactions sont renforcées par des interactions ferromagnétiques à  $90^\circ$  mais l'échange direct par recouvrement entre les orbitales  $t_{2g}$  dans la double chaîne doit être également considéré comme le suggère le terme indépendant de la température lorsqu'il est pris en compte. En revanche, les échanges magnétiques inter-chaînes à  $180^\circ$  sont antiferromagnétiques. Cependant, ils sont affaiblis en raison des angles de liaison Mn-O-Mn assez faibles dans cette structure (Tableau III.4.6) et qui sont beaucoup plus petits que l'angle idéal de  $180^\circ$ . Lorsque le taux d' $\text{Al}^{3+}$  augmente, l'ordre de charge n'est pas rompu et les angles Mn-O-Mn entre les chaînes ne varient pas de manière significative. Le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  augmente en fonction du taux d' $\text{Al}^{3+}$ . D'après les règles de Goodenough-Kanamori [39] le super échange qui implique des orbitales  $e_g$  à demi remplies (c'est à dire, les interactions antiferromagnétiques  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  à  $180^\circ$ ) est plus fort que les interactions correspondantes où les orbitales  $t_{2g}$  sont à demi remplies (c'est à dire, les interactions antiferromagnétiques  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  à  $180^\circ$ ). Ainsi la substitution d' $\text{Al}^{3+}$  à  $\text{Mn}^{3+}$  est traduite par une diminution des interactions antiferromagnétiques qui est bon accord avec la variation des propriétés magnétiques obtenues dans notre cas (Figure III.4.12-14). Au-delà de notre hypothèse, des mesures par diffraction des neutrons en température et/ou des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) seraient nécessaires pour déterminer l'état fondamental magnétique pour lequel un comportement de verre de spin ne peut être exclu, même si l'hystérèse thermique entre les courbes ZFC et FC pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  reste faible.

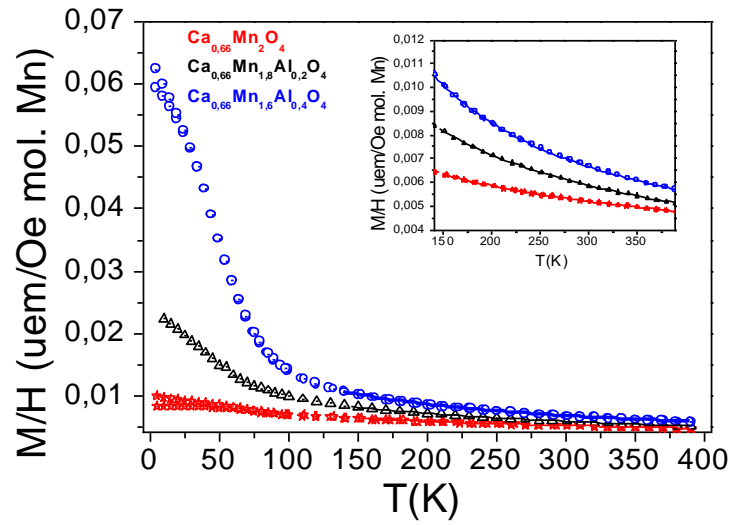


Figure III.4.12 : Comparaison des courbes  $M/H$  (par moles de Mn) en fonction de la température des oxydes  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (en rouge),  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$  (en noir) et  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  (en bleu) (enregistrées avec un champ magnétique de 10 kOe). Les droites représentent la loi de Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique obtenues avec un terme paramagnétique indépendant de la température  $\chi_0$  ( $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \vartheta)$ )

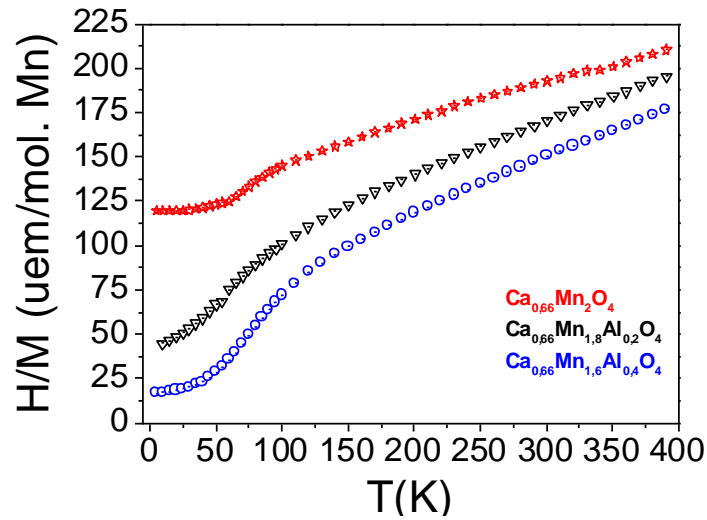


Figure III.4.13 : Comparaison des courbes  $H/M$  (par moles de Mn) en fonction de la température des oxydes  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (en rouge),  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$  (en noir) et  $\text{Ca}_{0.66}\text{Mn}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  (en bleu) (enregistrées avec un champ magnétique de 10 kOe).

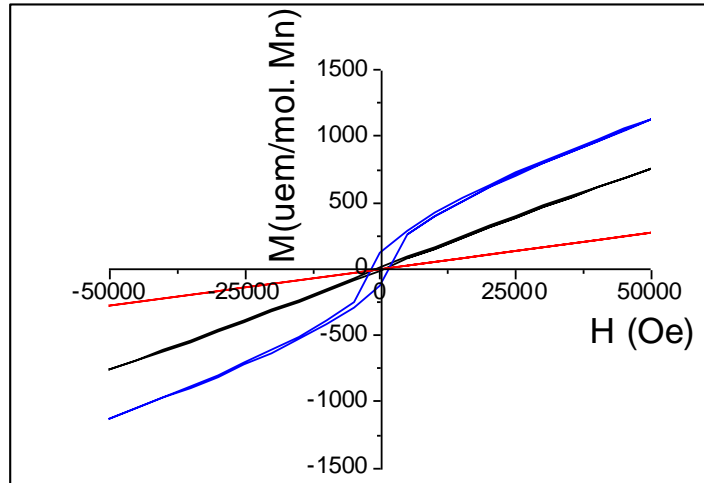


Figure III.4.14 : Comparaison des courbes d'hystérèses  $M=f(H)$  (par moles de Mn) en fonction du champ magnétique de -50 à 50 KOe des oxydes :  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (en rouge),  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  (en noir) et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (en bleu) enregistrées à 4K.

Tableau III.4.5: Valeurs théoriques des moments magnétiques et constantes de Curie théoriques d'ions isolés (a), paramètres magnétiques obtenus à partir des données expérimentales ajustées avec (b) la loi de Curie Weiss et (c) avec la loi de Curie Weiss avec un terme indépendant de la température (C.W\*: Curie Weiss, TIP\*: Temperature Independent Paramagnetic term).

$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}$	a) Valeurs attendues pour des ions isolés		b) Valeurs ajustées avec la loi de C.W				c) Valeurs ajustées avec la loi de C.W et avec un TIP*					
	C (Uem. mol. $\text{K}^{-1}$ )	$\mu_{\text{so}}$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )	C (Uem.mol. $\text{K}^{-1}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )	$\Theta_p$ (K)	$r^2$	C* (Uem.mol. $\text{K}^{-1}$ )	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )	$\Theta_p$ (K)	TIP* ( $10^{-3}$ ) Uem.mol.Mn	$\chi^2$ ( $10^{-10}$ )	$r^2$
x=0	2,6	4,58	2,89	4,81	-600	0,9982	1,51±0,14	3,51	-231±22	2,3±1,5.10 <sup>-4</sup>	3,73	0,9983
x=0,2	2,58	4,54	2,31	4,30	-300	0,9998	2,07±0,09	4,06	-157±10	1,3±1,1.10 <sup>-4</sup>	0,51	0,9998
x=0,4	2,55	4,50	2,22	4,22	-200	0,9995	1,64±0,04	3,62	-52±4	2±6.10 <sup>-5</sup>	5,3	0,9997

Tableau III.4.6: Angles principaux Mn-O-Mn, déterminés par les affinements Rietveld des oxydes a)  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et b)  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  (avec x=0,2 et 0,4).

a) angles Mn-O-Mn (°)	$\text{Mn}^{3+}(1)\text{-O1-Mn}^{4+}(3)$	$\text{Mn}^{3+}(5)\text{-O5-Mn}^{4+}(3)$	$\text{Mn}^{3+}(1)\text{-O6-Mn}^{4+}(6)$	$\text{Mn}^{3+}(2)\text{-O9-Mn}^{4+}(6)$
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$	132,4(9)	128,3(6)	133,4(7)	128,5(9)
b) angles Mn-O-Mn (°)	$(\text{Mn}^{3+})_{\text{site1}}\text{-O1}-(\text{Mn}^{4+}/\text{Al}^{3+})_{\text{site2}}$		$(\text{Mn}^{3+})_{\text{site1}}\text{-O1}-(\text{Mn}^{4+}/\text{Al}^{3+})_{\text{site2}}$	
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	122,3(1)		131,9(2)	
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$	122,0(2)		131,9(2)	

La substitution de l' $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{3+}$  conduit à stabiliser les doubles chaînes rutile plus covalentes (distances Mn-O plus courtes et octaèdres  $\text{MnO}_6$  plus réguliers) puisque le rayon ionique de l' $\text{Al}^{3+}$  est plus petit que celui du  $\text{Mn}^{3+}$  et que l' $\text{Al}^{3+}$  est plus électronégatif que le  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\chi_{\text{Mn}}$ : 1,55 et  $\chi_{\text{Al}}$ : 1,61). Ainsi, pour ces deux raisons nous nous attendons à une stabilité thermique améliorée. L'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  a été recuit à 1000°C pendant 12 heures (rampe de 2°C/min). La stabilité thermique de ce dernier n'est pas améliorée en comparaison à celle de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Deux phases  $\text{Ca}(\text{Mn}/\text{Al})_2\text{O}_4$  et  $(\text{Mn}/\text{Al})_3\text{O}_4$  sont stabilisées à partir de 1000°C (Figure III.4.15, compteurs de routine).

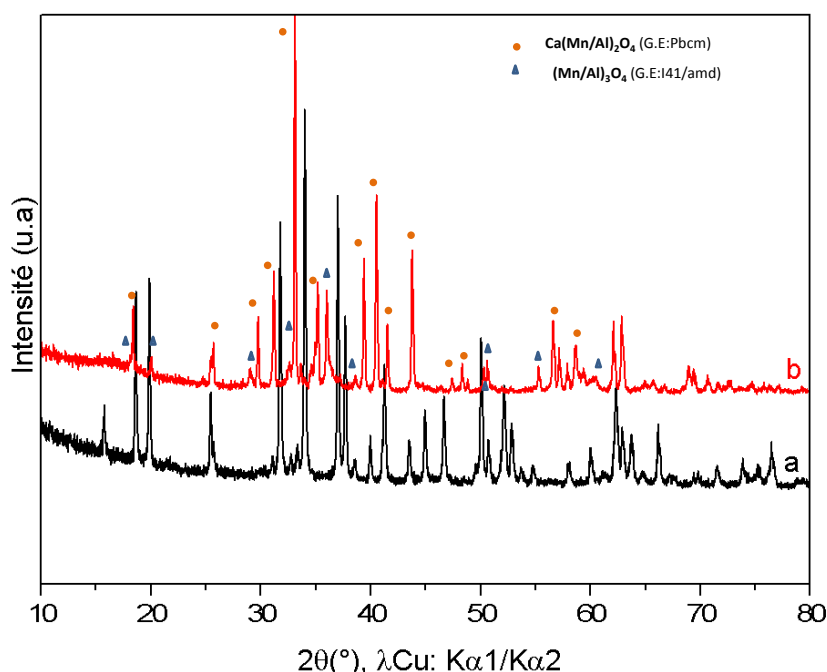


Figure III.4.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X (compteur de routine) du composé  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  a) calciné à  $850^\circ\text{C}$  et b) calciné à  $1000^\circ\text{C}$ .

#### III.4.4 Modulation de la valence du manganèse par le taux de $\text{Ca}^{2+}$

Une stratégie complémentaire consiste à moduler la valence du  $\text{Mn}^{4+}$  par le taux de lacunes de calcium. Plus le taux de lacunes de calcium est élevé, plus le taux de  $\text{Mn}^{4+}$  est important. Des essais à différents taux de lacunes ont été effectués dans la formule chimique de type  $\text{Ca}_{0,66-\delta}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  ( $\delta=0, 0,06$  et  $-0,04$ ). Le plus fort taux de lacune ( $\delta=0,06$ , soit la composition  $\text{Ca}_{0,60}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  pour une valence cible  $\text{Mn}^{3,44+}$ ) induit la formation d'une impureté de type Brownmillerite<sup>[28]</sup> ( $\text{Ca}_2(\text{Mn,Al})_2\text{O}_5$ , G.E :Imma) alors que le matériau à plus faible taux de lacunes ( $\text{Ca}_{0,70}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ ) est pur à l'échelle des rayons X (Figure III.4.16). Les paramètres a, b et c pour ce dernier (répertoriés dans le Tableau III.4.7) augmentent par rapport à la composition de formule  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ , suite à une diminution de la valence du manganèse ( $\text{Mn}^{3,33+}$ ) dans ce cas. La valeur  $\delta=0$  semble être la valeur optimale pour favoriser une valence maximale dans le composé pur  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ .

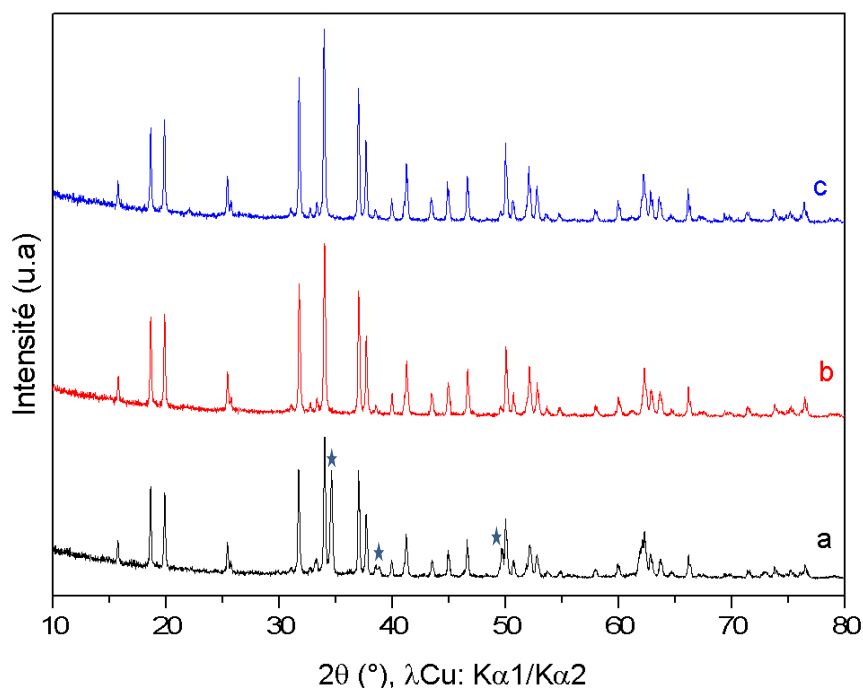


Figure III.4.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes a)  $\text{Ca}_{0,60}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ , b)  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et c)  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ . Pour la composition  $\text{Ca}_{0,60}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ . Les pics de l'impureté de type Brownmillerite (G.E:Imma) ( $\text{Ca}_2(\text{Mn,Al})_2\text{O}_5$ ) sont identifiés par des étoiles.

Tableau III.4.7 : Paramètres de maille des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  issus des affinements de profil de type (LeBail) sur compteurs lents.

Paramètres de maille G.E : Pnma	$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	$\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$
a (Å)	8,9664(2)	8,978(1)
b (Å)	2,82494(4)	2,8259(3)
c (Å)	11,2884(2)	11,296(1)
v(Å <sup>3</sup> )	285,93(1)	286,59(1)

Ainsi, plus le taux d'aluminium augmente plus le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  diminue à taux de  $\text{Mn}^{4+}$  constant par formule. Cette substitution à l' $\text{Al}^{3+}$  permet de stabiliser de nouvelles compositions dans une maille plus symétrique de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . La structure est donc moins distordue suite à la diminution du taux d'ions Jahn Teller et l'on observe une contraction de la maille ainsi que des liaisons Mn-O qui sont plus covalentes. Pour ces raisons on devrait alors s'attendre à décaler les propriétés de réductibilité vers les plus hautes températures.

#### III.4.5 Les dérivés substitués de formule $\text{Ca}_{0,66\pm\delta}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $0,07 < x \leq 0,6$ )

Afin de moduler la valence du manganèse, la covalence de la liaison Mn-O et donc les propriétés de réductibilité mais aussi la stabilité thermique, la stratégie a ensuite été de substituer au manganèse un gros cation trivalent et plus électronégatif que le manganèse. Ainsi,  $\text{Fe}^{3+}$  de taille équivalente à  $\text{Mn}^{3+}$  et supérieure à  $\text{Mn}^{4+}$  (en coordinence octaédrique  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mn}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mn}^{4+}) = 0,530 \text{ \AA}^{[26]}$ ) et d'électronégativité supérieure à Mn ( $\chi_{\text{Fe}} = 1,83$  et  $\chi_{\text{Mn}} = 1,55$ ) semble être adéquat.

La solution solide de formule  $\text{Ca}_{1-\delta}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0,45 \leq x \leq 2$ ) avec  $\delta$  qui tend vers 0,25 lorsque le taux de Mn reste élevé ( $x > 1$ ), stabilisant alors du  $\text{Mn}^{3+/4+}$  a été rapportée par Tao Yang *et al.* <sup>[4]</sup>. Ces compositions cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace *Pnma* et non pas *Pbcm* comme l'oxyde  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ . Les structures de ces compositions ont donc été résolues selon le modèle structural de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , par ces auteurs.

Ainsi, dans le cadre de cette thèse nous avons tout d'abord identifié le taux minimum d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  permettant de stabiliser une phase pure. La synthèse de ces composés a été réalisée par voie GNP suivant le protocole décrit dans le paragraphe III.1. Les cendres issues de la synthèse sont calcinées à  $850^\circ\text{C}$  à l'air pendant 12 heures avec une rampe de température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$  susceptible de stabiliser un haut taux de  $\text{Mn}^{4+}$  n'est pas monophasée car une impureté de type Bixbyite  $(\text{Mn}/\text{Fe})_2\text{O}_3$  (groupe d'espace Ia-3,  $a = 9,431(4) \text{ \AA}^{[40]}$ ) a été identifiée (Figure III.4.17.a). La teneur en calcium a donc été légèrement augmentée et la composition pure à l'échelle des rayons X, de formule  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{3,43+}$ ) est présentée sur la Figure III.4.17.b. Sur la base de ces résultats où des phases moins riches en  $\text{Ca}^{2+}$  en comparaison à la littérature peuvent être stabilisées, nous nous sommes intéressés à la solution solide  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  dans le domaine riche en manganèse ( $x \leq 0,6$ ).

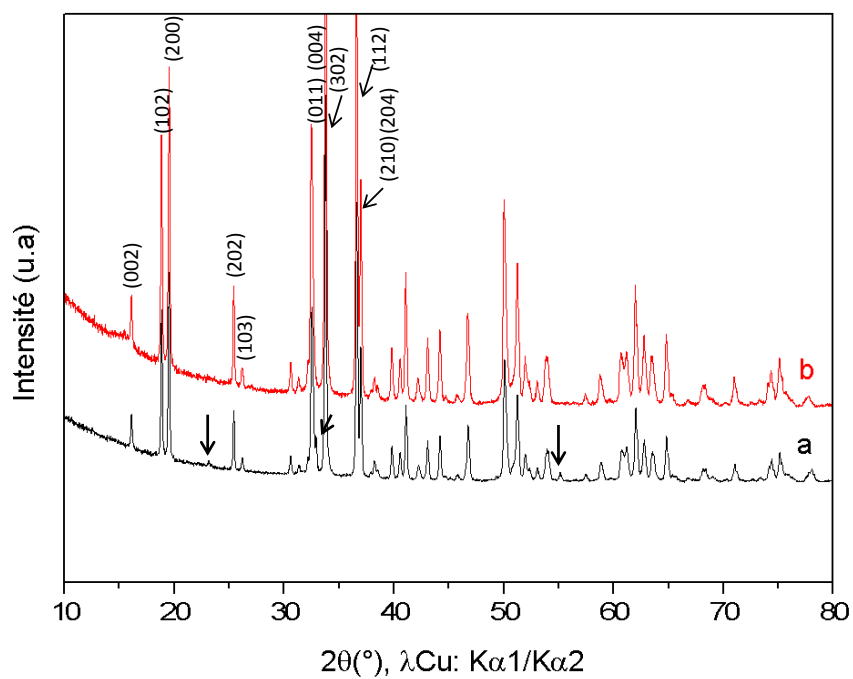


Figure III.4.17 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes a)  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$  et b)  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$ . Pour la composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$ . Les pics de l'impureté de type Bixbyite  $(\text{Mn/Fe})_2\text{O}_3$  sont identifiés par des flèches.



### III.4.6 Caractérisations structurales des oxydes de formule $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $0,07 < x \leq 0,6$ ) par diffraction des rayons X sur poudre

La comparaison des diffractogrammes des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}^{3,39+}_2\text{O}_4$  (Figure III.4.18.a) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}^{3,39+}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (Figure III.4.18.b) montre l'absence des raies de surstructures associées à la maille monoclinique (G.E : P21/a) pour le composé substitué (Figure III.4.19). Ainsi, le diffractogramme des rayons X du composé  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  s'indexe parfaitement avec une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  [5].

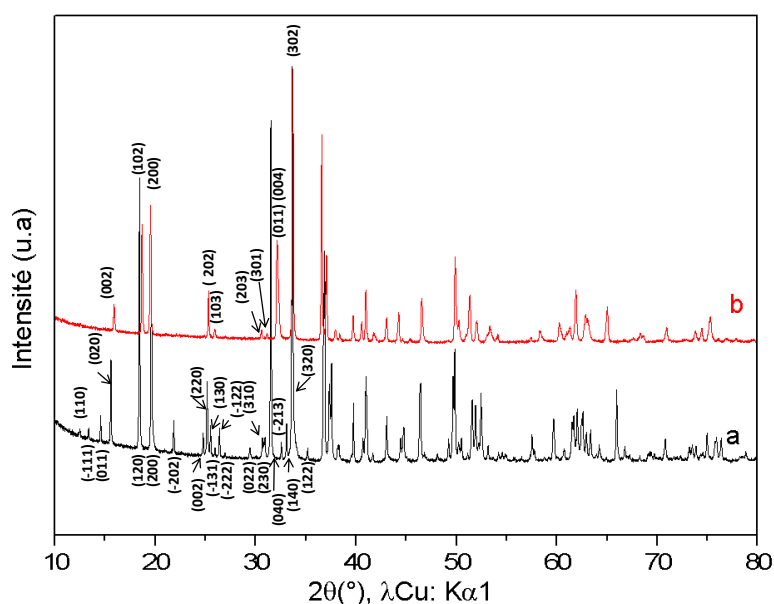


Figure III.4.18 : Diagrammes de diffraction des rayons des oxydes a)  $\text{CaMn}_3\text{O}_6 = \text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (maille monoclinique G.E: P21/a) et b)  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (maille orthorhombique G.E: Pnma).

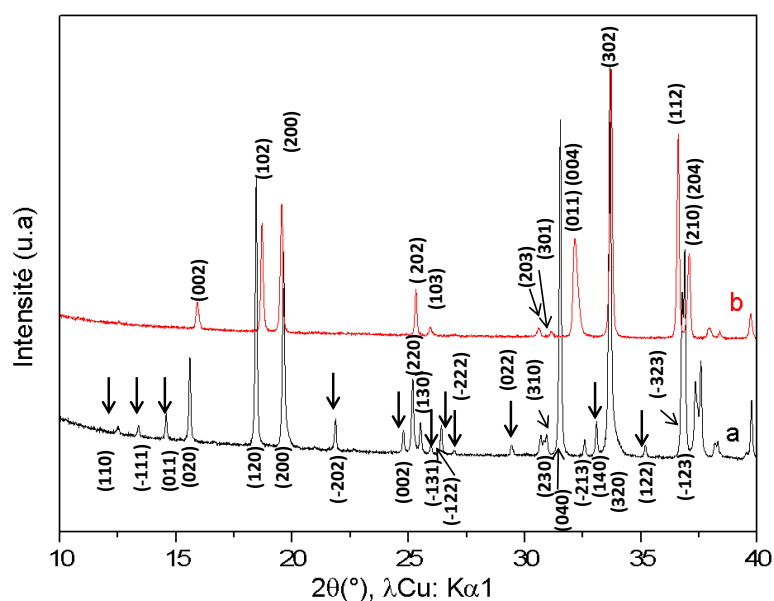


Figure III.4.19 : Agrandissement de la Figure III.4.18 de  $2\theta = 10-40^\circ$ . Les raies de surstructures associées à la maille monoclinique (DRX a)) sont indiquées par des flèches en gras.

Les diffractogrammes des rayons X sur poudres (compteurs lents) de la solution solide  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sont représentés sur la Figure III.4.20. Les

compositions avec un taux de fer de  $x=0,07$  et de  $x=0,14$  adoptent une symétrie monoclinique, de groupe d'espace  $P21/a$  comme le composé parent  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . En effet, les raies de diffraction (de faibles intensités) correspondantes aux raies de surstructures du groupe d'espace  $P21/a$ , de symétrie monoclinique (raie (011) à  $2\Theta=14,8^\circ$ , raie (-202) à  $2\Theta=21,9^\circ$  et raie (140) à  $2\Theta=32,7^\circ$ ) sont présentes pour ces deux compositions. Lorsque le taux de fer est supérieur ou égal à 0,33, une augmentation de la symétrie (avec le passage au groupe d'espace  $Pnma$ ) semble claire dans la mesure où les raies de surstructures liées à l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  disparaissent (Figure III.4.20.b). Pour les compositions à  $x>0,33$ , la raie (004) est très décalée vers les grands angles ce qui engendrerait une forte diminution du paramètre  $c$  et la raie (011) est, quant à elle, décalée vers les bas angles (Figure III.4.20.c).

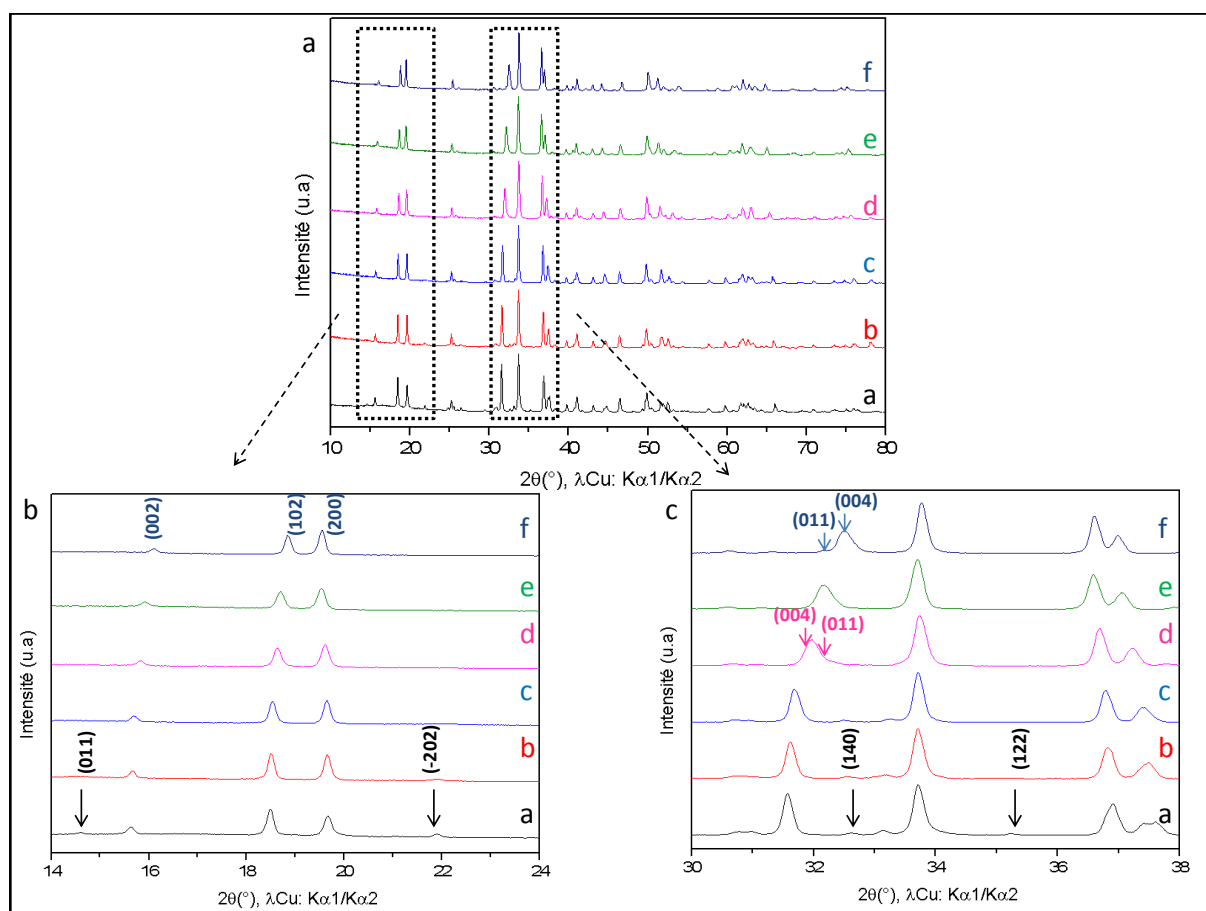


Figure III.4.20 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des oxydes a)  $\text{CaMn}_3\text{O}_6=\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  avec b)  $x=0,07$ , c)  $x=0,14$  (maille monoclinique G.E:  $P21/a$ ),  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ , d)  $x=0,33$  e)  $0,47$  et f)  $x=0,6$  (maille orthorhombique G.E:  $Pnma$ ). La Figure III.4.20.b est un agrandissement de Figure III.4.20.a de  $2\Theta=14^\circ-24^\circ$  et la Figure III.4.20.c est un agrandissement de la Figure III.4.20.a de  $2\Theta=30^\circ-38^\circ$ .

Les affinements structuraux à partir des diffractogrammes des rayons X sur poudre (compteurs lents) des composés  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  avec  $x=0,33$ ,  $0,47$  et  $0,6$  sont présentés sur les Figures III.4.21-23 respectivement. Les métaux de transition dans ce cas présent ne sont pas différenciables car leurs numéros atomiques sont très proches ( $Z(\text{Fe})=26$  et  $Z(\text{Mn})=25$ ). Les affinements sont effectués en considérant seulement le manganèse. Les atomes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+/4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont localisés en positions de Wyckoff 4c ( $x, 1/4, z$ ) avec le groupe d'espace  $Pnma$ , de symétrie orthorhombique. Les paramètres de maille, les positions atomiques, et les facteurs de confiance issus

des affinements Rietveld sont présentés dans le Tableau III.4.8. Les distances interatomiques les plus significatives issues de ces affinements sont reportées dans le Tableau III.4.9.

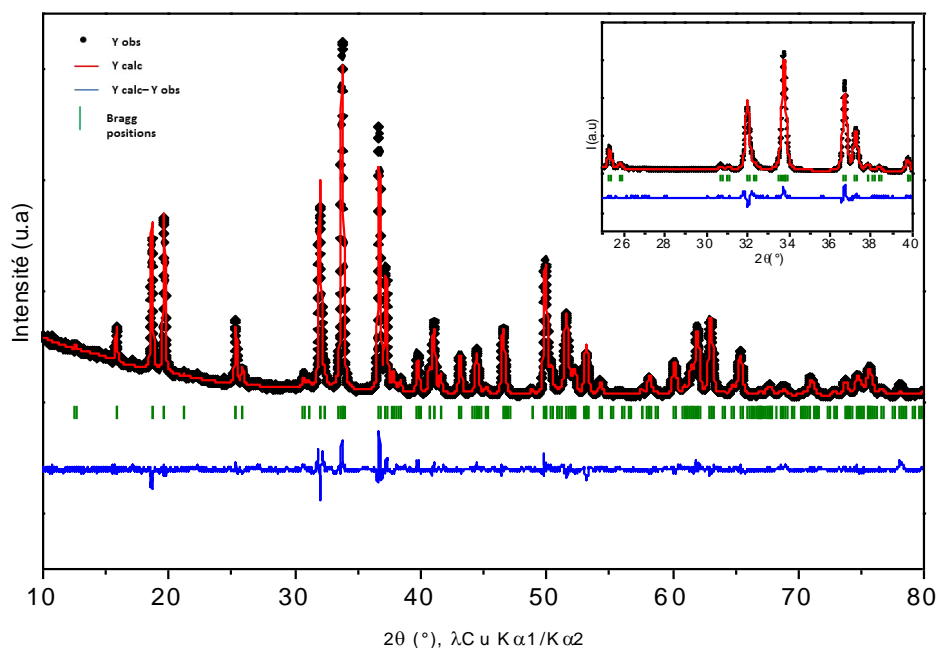


Figure III.4.21 : Affinement de type Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1.66}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_4$  (maille orthorhombique). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir) et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont représentés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 25\text{--}40^\circ$  est proposé en insert.

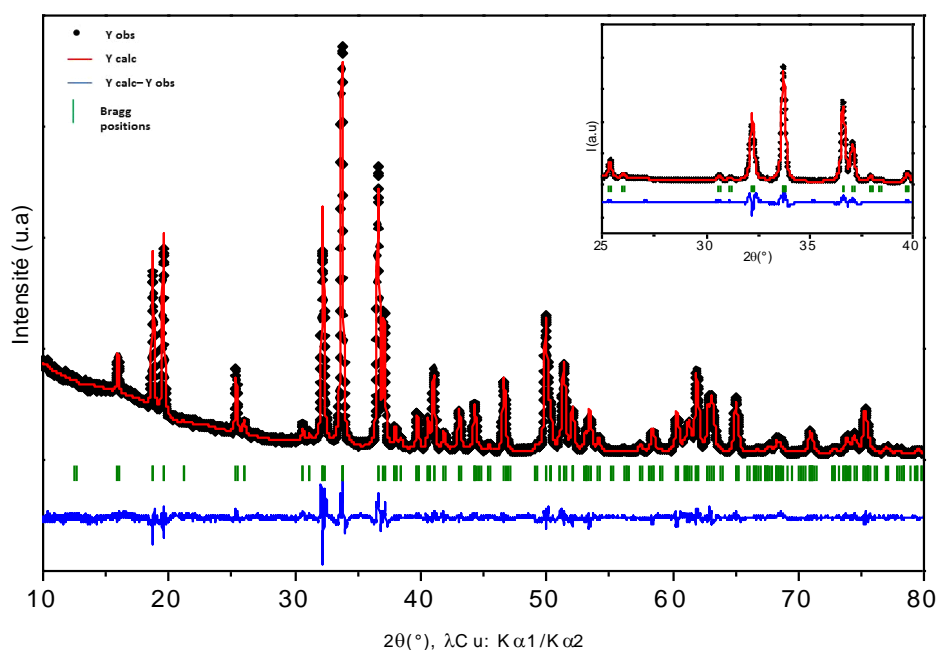


Figure III.4.22 : Affinement de type Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1.53}\text{Fe}_{0.47}\text{O}_4$  (maille orthorhombique). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir) et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont représentés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 25\text{--}40^\circ$  est proposé en insert.

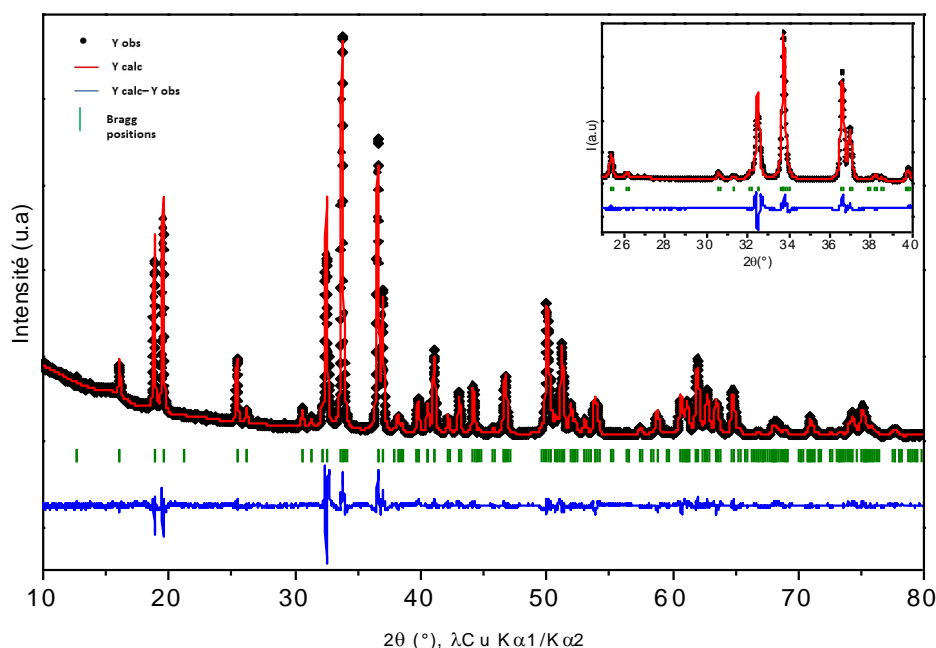


Figure III.4.23 : Affinement de type Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$  (maille orthorhombique). Le diffractogramme calculé (en rouge), observé (en noir), et le diagramme différence (en bleu) sont représentés. Les pics de Bragg sont représentés en vert. Un agrandissement de  $2\theta = 25\text{--}40^\circ$  est proposé en insert sur la figure.

Deux sites bien distincts, M(1) et M(2) correspondants aux métaux de transition (Mn,Fe) en coordination octaédrique peuvent être identifiés sur la base des distances M-O en tenant compte de la déformation moyenne pour chaque site, soit l'écart à la moyenne (Tableau III.4.8). Globalement, on observe que le site M(1) est plus volumineux et plus distordu (fort écart à la moyenne) ce qui suggère qu'il soit majoritairement occupé par des ions  $\text{Mn}^{3+}$  plutôt que par des ions  $\text{Mn}^{4+}$ . Toutefois, les distances M(1)–O varient entre 1,96 Å et 2,25 Å pour  $x = 0,33$ , entre 1,94 Å et 2,20 Å pour  $x=0,47$  et entre 1,97 Å et 2,17 Å pour  $x = 0,6$  et la distorsion s'atténue lorsque le taux de fer augmente ( $|M(1)\text{--O} - \langle M(1)\text{--O} \rangle|/6 = 0,109$  pour  $x=0,33$ ,  $|M(1)\text{--O} - \langle M(1)\text{--O} \rangle|/6 = 0,092$  pour  $x=0,47$  et  $|M(1)\text{--O} - \langle M(1)\text{--O} \rangle|/6 = 0,076$  pour  $x=0,6$ ). Ces évolutions confirment la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le site M(1) contenant principalement l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  (ion Jahn-Teller). Le site M(2), est plus petit et plus isotrope, les écarts à la moyenne sont faibles et constants. Ceci suggère que les ions  $\text{Mn}^{4+}$  y sont principalement localisés. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont entourés de 8 oxygènes formant ainsi des prismes distordus comme dans le cas du composé parent  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Le site du  $\text{Ca}^{2+}$  est légèrement distordu et les distances Ca-O permettent de calculer par la méthode de calcul des valences de Brown et Altermatt<sup>[26]</sup>, une valence proche de 2 avec des distances moyennes Ca-O qui sont autour de 2,4 Å dans notre cas (en coordination 8  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,12$  Å, distance  $\text{Ca}^{2+}\text{--O}^{2-}$  théorique = 2,54 Å). Les facteurs de Debye Waller des positions atomiques du  $\text{Ca}^{2+}$  sont assez élevés et montrent bien un certain désordre du  $\text{Ca}^{2+}$  lié aux lacunes cationiques au sein des tunnels quelle que soit la composition, comme observé dans les compositions  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ .

A ce stade, sachant que les distances M-O ainsi que les écarts à la moyenne en fonction du taux de fer varient très peu dans le site 2, plus isotrope noté M(2), on peut s'interroger sur la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans ce site. Ce point sera particulièrement étudié au cours de l'étude Mössbauer qui suit. Enfin, la représentation structurale des composés  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,33 \leq x \leq 0,6$ ) est illustrée

sur la Figure III.4.24. La structure est identique aux composés de type  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  décrite au paragraphe III.4. Les octaèdres en vert seraient attribués aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  tandis que les octaèdres en violet seraient principalement attribués aux ions  $\text{Mn}^{4+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tableau III.4.8 : Positions atomiques et paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld à partir des diagrammes des rayons X sur poudre (correspondants aux oxydes  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,66}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$ , Figures III.4.21-23 respectivement). Les facteurs de confiance CRp, CRpw et RBragg sont mentionnés.

Atomes	Positions de Wyckoff	x(Fe)	x	y	z	Biso [Å <sup>2</sup> ]
Ca(1)	4c	0,33	0,2468(5)	¼	0,3331(3)	2,7(1)
		0,47	0,2454(6)	¼	0,3349(4)	2,6(1)
		0,60	0,2437(5)	¼	0,3362(3)	3,1(1)
M(1)	4c	0,33	0,0678(2)	¼	0,1121(1)	0,8(1)
		0,47	0,0663(3)	¼	0,5997(2)	0,5(1)
		0,60	0,0650(2)	¼	0,1125(1)	1,0(1)
M(2)	4c	0,33	0,0842(2)	¼	0,5974(1)	0,8(1)
		0,47	0,0849(3)	¼	0,5997(2)	0,5(1)
		0,60	0,0852(2)	¼	0,6001(1)	1,0(1)
O(1)	4c	0,33	0,2952(7)	¼	0,6588(6)	0,5(1)
		0,47	0,3010(8)	¼	0,6581(7)	0,3(1)
		0,60	0,2984(7)	¼	0,6602(6)	0,5(1)
O(2)	4c	0,33	0,3793(6)	¼	0,9758(6)	0,5(1)
		0,47	0,3788(7)	¼	0,9757(7)	0,3(1)
		0,60	0,3809(7)	¼	0,9772(6)	0,5(1)
O(3)	4c	0,33	0,4711(7)	¼	0,2029(5)	0,5(1)
		0,47	0,4681(8)	¼	0,2074(6)	0,3(1)
		0,60	0,4678(7)	¼	0,2072(5)	0,5(1)
O(4)	4c	0,33	0,0804(9)	¼	0,9166(5)	0,5(1)
		0,47	0,0829(9)	¼	0,9181(6)	0,3(1)
		0,60	0,0778(7)	¼	0,9211(5)	0,5(1)
Paramètres de maille G.E: Pnma						
x(Fe)	a (Å)	b (Å)		c (Å)		V (Å <sup>3</sup> )
0,33	9,0445(1)	2,8542(1)		11,1850(4)		288,74(2)
0,47	9,0708(5)	2,8664(1)		11,1102(6)		288,88(3)
0,60	9,0877(7)	2,8765(2)		11,0167(8)		287,99(4)
Facteurs de confiance						
x(Fe)	CRp (%)		CRwp (%)		RBragg (%)	
0,33	13,6		14,0		4,37	
0,47	15,5		15,6		3,99	
0,60	13,9		15,1		3,76	

Tableau III.4.9 : Distances interatomiques les plus significatives et valences déterminées avec l'affinement Rietveld des composés  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ,  $x=0,33, 0,47$  et  $0,6$  (Tableau III.4.8). Les distances moyennes  $\langle \text{M-O} \rangle$  et  $\langle \text{Ca-O} \rangle$  et les écarts à la moyenne des distances ainsi que les calculs de valences du calcium sont mentionnés. (M=site (Mn/Fe)).

Distances (Å)			
x(Fe)	0,33	0,47	0,60
M(1)-O1	1,960(4) x 2	1,944(3) x 2	1,971(4) x 2
M(1)-O3	2,246(6)	2,206(7)	2,173(6)
M(1)-O4	1,984(5) x 2	1,997(5) x 2	1,972(4) x 2
	2,190(5)	2,147(7)	2,112(5)
$\langle \text{M(1)-O} \rangle$	<b>2,054</b>	<b>2,039</b>	<b>2,028</b>
$ \text{M(1)-O} - \langle \text{M(1)-O} \rangle /6$	<b>0,109</b>	<b>0,092</b>	<b>0,076</b>
M(2)-O1	2,027(6)	2,064(8)	2,047(6)
M(2)-O2	1,999(4) x 2	2,0115(5) x 2	1,999(4) x 2
	2,026(5)	2,048(1)	2,043(6)
M(2)-O3	1,917(4) x 2	1,928(4) x 2	1,921(3) x 2
$\langle \text{M(2)-O} \rangle$	<b>1,981</b>	<b>1,999</b>	<b>1,989</b>
$ \text{M(2)-O} - \langle \text{M(2)-O} \rangle /6$	<b>0,042</b>	<b>0,048</b>	<b>0,045</b>
Ca(1)-O1	2,445(6) x 2	2,467(7) x 2	2,444(6) x 2
Ca(1)-O2	2,425(5) x 2	2,402(7) x 2	2,400(6) x 2
Ca(1)-O3	2,497(7)	2,467(8)	2,483(7)
	2,525(7)	2,558(9)	2,552(7)
Ca(1)-O4	2,313(6) x 2	2,309(7) x 2	2,361(5) x 2
$\langle \text{Ca(1)-O} \rangle$	<b>2,424</b>	<b>2,423</b>	<b>2,431</b>
$ \text{Ca(1)-O} - \langle \text{Ca(1)-O} \rangle /8$	<b>0,055</b>	<b>0,067</b>	<b>0,050</b>
Brown bond valence	<b>2,37</b>	<b>2,38</b>	<b>2,31</b>

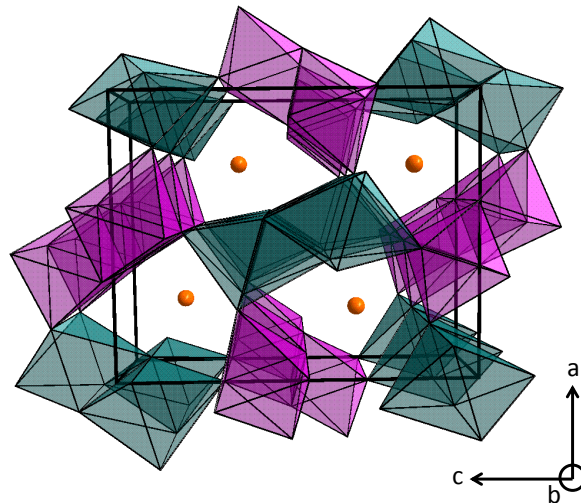


Figure III.4.24 : Représentation structurale des oxydes  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x= 0,33, 0,47, 0,6$ ) de maille orthorhombique (G.E :Pnma) avec un site  $\text{Mn}^{(3+\delta)+}/\text{Fe}^{3+}$  où les octaèdres  $(\text{Mn}^{(3+\delta)+}/\text{Fe}^{3+})\text{O}_6$  sont en vert et un site  $\text{Mn}^{(4-\delta)+}/\text{Fe}^{3+}$  où les octaèdres  $(\text{Mn}^{(4-\delta)+}/\text{Fe}^{3+})\text{O}_6$  sont en violet.

La Figure III.4.25 illustre les variations des paramètres de maille (a, b et c) et le volume de la maille de la solution solide  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) (obtenus par affinements de profil (LeBail) des diffractogrammes des rayons X des composés à partir de la fonction pseudo Voigt (programme Fullprof®)) en fonction du taux de  $\text{Fe}^{3+}$  (dont les valeurs sont reportées dans le Tableau III.4.10.). Les paramètres de maille des composés en symétrie orthorhombique sont déterminés grâce à la matrice

de passage de la maille orthorhombique à la maille monoclinique. La relation entre les vecteurs de la maille monoclinique et la maille orthorhombique est donnée par la formule suivante, avec o : maille orthorhombique et m: maille monoclinique.

$$(a_m, b_m, c_m) = (a_o, b_o, c_o) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Les paramètres de maille calculés sont alors :  $a_o = a_m \sin \beta_m$ ,  $b_o = c_m/3$  et  $c_o = b_m$ .

Les paramètres de maille suivent une évolution monotone avec la teneur en fer. Un changement de pente est observé au voisinage de  $x=0,33$  lorsque la maille devient orthorhombique, ce qui confirme la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  au manganèse. L'évolution du paramètre c est la plus marquée, elle diminue en fonction du taux de fer tandis que les paramètres a et b augmentent légèrement. L'axe apical des octaèdres riches en  $\text{Mn}^{3+}$  (site M(1)) se propage selon l'axe **c** tandis que les deux directions équatoriales sont principalement orientées le long des axes (**a,b**). De cette façon, la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  implique la diminution de la distorsion Jahn Teller, à savoir une contraction de l'axe apical et une extension des axes perpendiculaires qui est compatible avec les observations expérimentales. En outre,  $\text{Fe}^{3+}$  (de configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^2$ ) partiellement substitué au  $\text{Mn}^{3+}$  (de configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^1$ ) contribue à diminuer les interactions directes (Mn,Fe)-(Mn,Fe) via les orbitales  $t_{2g}$  induisant l'augmentation de la distance entre deux octaèdres à arêtes communes au sein des doubles chaînes rutile, ce qui contribue à l'augmentation du paramètre b (voir Figure III.4.24). Puisque le site M(2) est majoritairement occupé par les ions  $\text{Mn}^{4+}$  qui favorisent un environnement isotrope, si les ions  $\text{Fe}^{3+}$  se substituent au  $\text{Mn}^{3+}$  (de taille équivalente) dans ce site, ils n'impactent pas de manière significative les paramètres de maille. Globalement, le volume de la maille diminue avec le taux de  $\text{Fe}^{3+}$  en raison de son caractère plus isotrope par rapport au  $\text{Mn}^{3+}$ .

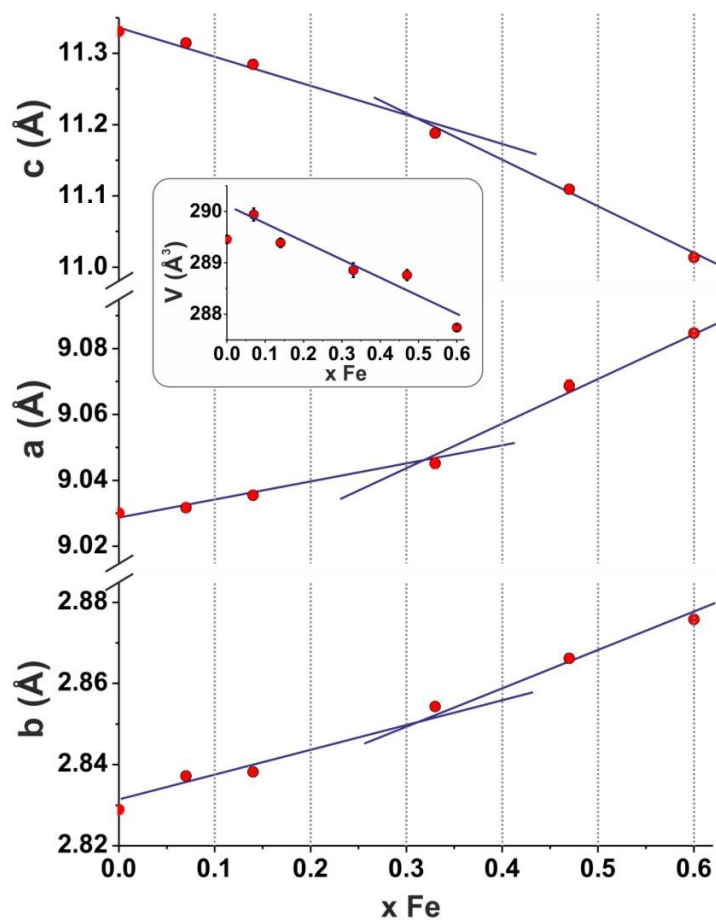


Figure III.4.25 : Variations des paramètres et volume de maille des oxydes dans la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (maille monoclinique, G.E :  $P2_1/a$ ) et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,14$ , maille monoclinique, G.E  $P2_1/a$ ,  $0,33 \leq x \leq 0,6$ , maille orthorhombique, G.E:  $Pnma$ ) en fonction du taux de fer.



Tableau III.4.10 : Paramètres de maille et volume de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6=\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_2\text{O}_4$  déterminés par affinement Rietveld (compteur Rietveld) et par affinement de profil (compteur lent) pour les oxydes  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  avec  $x=0,07, 0,14, 0,33, 0,47$  et  $0,6$ .

Paramètres de maille	$\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_2\text{O}_4$		$x=0,07$		$x=0,14$		$x=0,33$	$x=0,47$	$x=0,6$
	G.E :P2 <sub>1</sub> /a	Pnma	G.E :P2 <sub>1</sub> /a	Pnma	G.E :P2 <sub>1</sub> /a	Pnma	G.E :Pnma	G.E :Pnma	G.E :Pnma
a (Å)	10,6879(1)	9,0301(1)	10,6934(7)	9,0317(7)	10,6861(8)	9,0355(1)	9,0452(8)	9,0687(9)	9,0847(3)
b (Å)	11,3311(1)	2,8289(3)	11,3148(7)	2,8372(2)	11,2846(8)	2,8382(2)	2,8543(2)	2,8662(2)	2,8758(1)
c (Å)	8,4868(1)	11,3311(1)	8,5117(6)	11,3148(7)	8,5148(6)	11,2846(8)	11,1883(9)	11,1093(1)	11,0136(6)
c/a	-	1,2548(2)	-	1,2527(1)	-	1,2484(9)	1,237(2)	1,224(1)	1,212(2)
V(Å <sup>3</sup> )	$\beta=122,34(9)$ 868,36(1)	289,45(1)	$\beta=122,37(5)$ 869,80(1)	289,94(1)	$\beta=122,27(6)$ 868,24(9)	289,38(1)	288,85(1)	288,76(1)	287,74(2)

#### III.4.7 Caractérisation structurale des oxydes de formule $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) par spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$

La spectroscopie Mössbauer aussi appelée résonance gamma nucléaire, consiste en l'analyse de l'absorption résonante de photons  $\gamma$  (rayonnements de très haute fréquence, et donc, de très haute énergie) par certains atomes (par exemple  $^{119}\text{Sn}$  ou  $^{57}\text{Fe}$ ). C'est une technique de sonde locale non destructive découverte en 1958 par Rudolf Mössbauer. La technique fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. Ainsi, les différents paramètres cités ci-dessous fournissent différentes informations sur l'environnement local du fer.

**Le déplacement isomérique  $\delta$  (mm.s<sup>-1</sup>)** est sensible au degré d'oxydation et à l'état de spin du fer ainsi qu'à la nature de son environnement (présence d'oxygène, d'azote, de soufre dans son proche environnement). Il donne alors accès au degré d'oxydation du fer, à la coordinence, la covalence et l'état de spin du noyau sondé.

**L'éclatement quadrupolaire  $\Delta$  (mm.s<sup>-1</sup>)** traduit l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et le gradient de champ électrique local du site. Ce paramètre reflète la symétrie de l'environnement, la déformation du site et la distribution cationique autour du noyau sondé et donc en conséquence le désordre structural.

**La largeur de raie  $\Gamma$**  dépend de  $\tau$ , le temps de vie au niveau excité. Cette grandeur est associable à la présence d'inhomogénéités locales (désordre, stœchiométrie,...) et des processus de relaxation.

**Le champ hyperfin  $H$  (T)** n'a pas été exploité dans l'analyse des composés oxydés. L'interaction entre un champ magnétique  $H$  résultant de l'environnement de l'ion absorbeur et son

spin nucléaire I conduit à une levée de dégénérescence de type  $2I+1$ . Ce paramètre permet de rendre compte principalement des températures d'ordre dans les solides étudiés.

Les spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectromètre de type Halder à accélération constante avec une source de  $^{57}\text{Co}$  incluse dans une matrice de Rh et en transmission. La vitesse a été calibrée en utilisant une feuille de  $\text{Fe}^0$  et enfin les spectres Mössbauer ont été analysés en utilisant un programme fait maison et le logiciel WinNormos®. Les divers spectres expérimentaux correspondant aux composés issus de la solution solide  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) peuvent être décrits par deux doublets quadrupolaires (Figure III.4.26) correspondant à deux environnements des ions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}(1)$  et  $\text{Fe}(2)$ ). Les paramètres hyperfins tels que le déplacement isomérique  $\delta$ , la largeur à mi-hauteur et l'éclatement quadrupolaire  $\Delta$  permettent de préciser qu'il s'agit du  $\text{Fe}^{3+}$  dans un environnement octaédrique avec différents degrés de distorsion.

Les Figure III.4.28-29 montrent l'évolution de la proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans les deux sites de fer  $\text{Fe}(1)$  et  $\text{Fe}(2)$  et la variation de l'éclatement quadrupolaire  $\Delta$  relié à la distorsion des sites du  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction du taux de  $\text{Fe}^{3+}$  substitué au  $\text{Mn}^{3+}$ .

Pour de faibles taux de substitution où les composés cristallisent dans la maille monoclinique identique à celle du composé parent  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  se localisent préférentiellement dans le site le plus régulier M(2) essentiellement occupé par les ions  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3$ ) avec des faibles valeurs d'éclatements quadrupolaires ( $\Delta=0,6-0,7$  mm/s) et une distribution monomodale (Figure III.4.27). Lorsque la maille devient orthorhombique avec deux positions atomiques Mn/Fe, la proportion relative des deux signaux Mössbauer des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les deux sites M(1) et M(2) tend vers 50:50 (Figure III.4.28). Cependant, lorsque le taux de  $\text{Fe}^{3+}$  augmente, la distribution de l'éclatement quadrupolaire du site  $\text{Fe}(1)$  devient multimodale et sa valeur diminue tandis que l'éclatement quadrupolaire du second site  $\text{Fe}(2)$  associé au site cristallographique le moins distordu M(2) reste plus ou moins constant. Ainsi, le changement de symétrie est en partie dû à la substitution partielle de l'ion Jahn Teller  $\text{Mn}^{3+}$  par le  $\text{Fe}^{3+}$  plus isotrope. La diminution des ions  $\text{Mn}^{3+}$  induit alors une augmentation du ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  par formule chimique dans le site M(2). Enfin, ces variations peuvent être corrélées aux précédents résultats issus des analyses par DRX où les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent alors les deux sites M(1) et M(2).

Sur la base des analyses Mössbauer, les états de valence et la distribution du manganèse ont été estimés en prenant en compte en première approximation que tous les ions  $\text{Mn}^{4+}$  occupent les octaèdres les plus réguliers avec les valeurs des éclatements quadrupolaires les plus faibles (Tableau III.4.11). De ce fait, le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  occupant principalement le site octaédrique le plus distordu peut être déduit au sein des deux sites M(1) et M(2) et nous permet ainsi de déterminer les différentes formules chimiques en fonction du taux de  $\text{Fe}^{3+}$  (Tableau III.4.11).

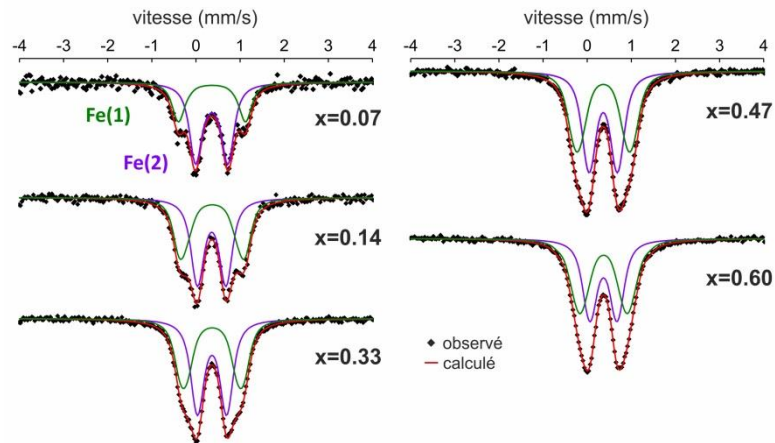


Figure III.4.26 : Spectres expérimentaux Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  (points) et calculés (lignes) des oxydes  $x=0,07$  :  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,94}\text{Fe}_{0,07}\text{O}_4$ ,  $x=0,14$  :  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,86}\text{Fe}_{0,14}\text{O}_4$ ,  $x=0,33$  :  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_4$ ,  $x=0,47$  :  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  et  $x=0,60$  :  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_4$  enregistrés à température ambiante.

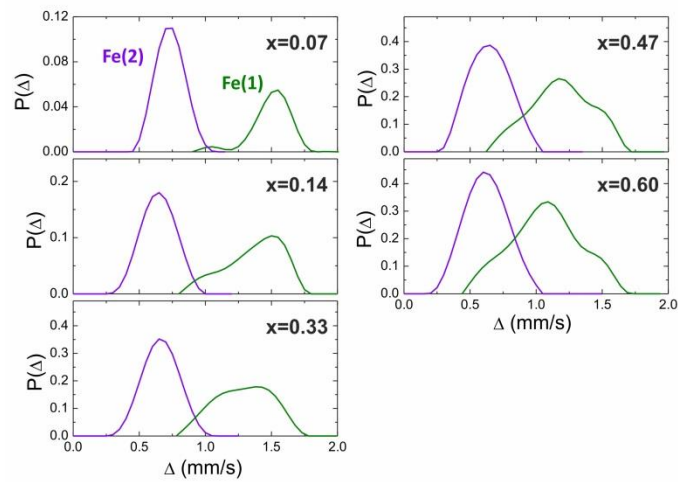


Figure III.4.27 : Distributions de l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ) des signaux Fe(1) and Fe(2) utilisés pour reconstruire les spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  des oxydes  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,60$ ) à température ambiante (Figure III.4.26).

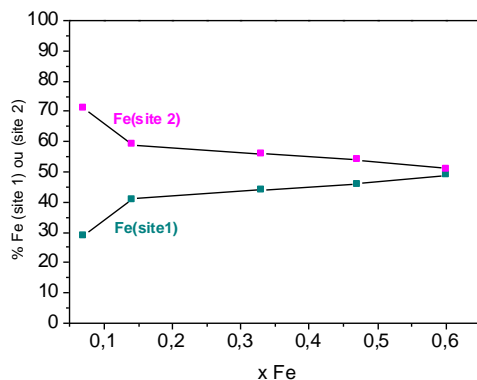


Figure III.4.28 : Proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  (%) localisé dans les site 1 et site 2 issue de la caractérisation Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  des oxydes de type  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) en fonction du taux de fer pour les deux sites M(1) et M(2).

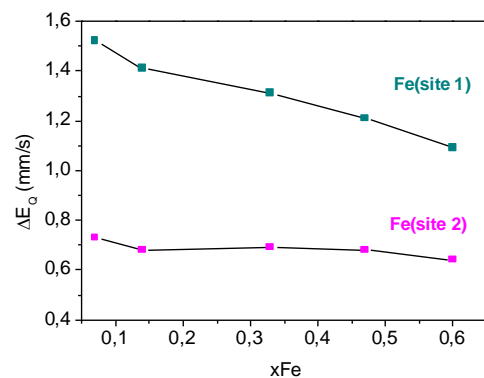


Figure III.4.29 : Evolution de l'éclatement quadrupolaire  $\Delta E_0$  (mm/s) issu de la caractérisation Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  des oxydes de type  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) en fonction du taux de fer pour les deux sites M(1) et M(2).

Tableau III.4.11: Paramètres hyperfins calculés ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Gamma$  : largeur,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire, Figure III.4.26 et Figure III.4.27) des oxydes  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ). Les formules chimiques Mn/Fe sont déduites de la proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le site le plus distordu ( $\text{Mn}^{3+}$ , site M(1)) et le site le moins distordu ( $\text{Mn}^{4+}$ , site M(2)).

x(Fe)	Fe(1) (M(1))				Fe(2) (M(2))				Formule chimique [Mn/Fe] <sup>M(1)</sup> [Mn/Fe] <sup>M(2)</sup>
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Aire (%)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Aire (%)	
0,07	0,353	1,50	0,30	33	0,358	0,73	0,30	67	$[\text{Mn}_{0,98}^{3+}\text{Fe}_{0,02}^{3+}]^{\text{M1}}[\text{Mn}_{0,60}^{4+}\text{Mn}_{0,35}^{3+}\text{Fe}_{0,05}^{3+}]^{\text{M2}}$
0,14	0,359	1,37	0,30	46	0,357	0,68	0,30	54	$[\text{Mn}_{0,94}^{3+}\text{Fe}_{0,06}^{3+}]^{\text{M1}}[\text{Mn}_{0,60}^{4+}\text{Mn}_{0,32}^{3+}\text{Fe}_{0,08}^{3+}]^{\text{M2}}$
0,33	0,357	1,29	0,30	47	0,364	0,69	0,30	53	$[\text{Mn}_{0,84}^{3+}\text{Fe}_{0,16}^{3+}]^{\text{M1}}[\text{Mn}_{0,60}^{4+}\text{Mn}_{0,23}^{3+}\text{Fe}_{0,17}^{3+}]^{\text{M2}}$
0,47	0,357	1,19	0,30	49	0,364	0,68	0,30	51	$[\text{Mn}_{0,77}^{3+}\text{Fe}_{0,23}^{3+}]^{\text{M1}}[\text{Mn}_{0,60}^{4+}\text{Mn}_{0,16}^{3+}\text{Fe}_{0,24}^{3+}]^{\text{M2}}$
0,60	0,361	1,07	0,30	52	0,369	0,64	0,30	48	$[\text{Mn}_{0,68}^{3+}\text{Fe}_{0,32}^{3+}]^{\text{M1}}[\text{Mn}_{0,60}^{4+}\text{Mn}_{0,12}^{3+}\text{Fe}_{0,28}^{3+}]^{\text{M2}}$

La substitution du  $\text{Fe}^{3+}$  plus électronégatif au  $\text{Mn}^{3+}$  conduit à stabiliser une maille plus contractée où les liaisons M-O sont plus covalentes (distances plus courtes et octaèdres  $\text{MO}_6$  plus réguliers). Ainsi, une amélioration significative de la stabilité thermique du composé  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  par rapport à l'oxyde parent  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  qui se décompose au-delà de  $850^\circ\text{C}$  à l'air peut être alors attendue. En effet, à  $1000^\circ\text{C}$  sous air le composé est stable (Figure III.4.30, compteurs de routine). La répartition progressive du  $\text{Fe}^{3+}$  dans ces deux sites semble permettre de stabiliser ces compositions au fer à haute température. Par rapport aux composés substitués à l'aluminium, il semblerait que c'est bien la présence d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}^3e_g^2$ ) isotrope du point de vue de l'ion isolé mais connu pour être particulièrement polarisable et déformable dans de nombreux réseaux d'oxydes, au sein du site M(1) (attribué principalement aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  (Jahn-Teller ( $t_{2g}^3e_g^1$ )) qui soit à l'origine d'une meilleure stabilité thermique.

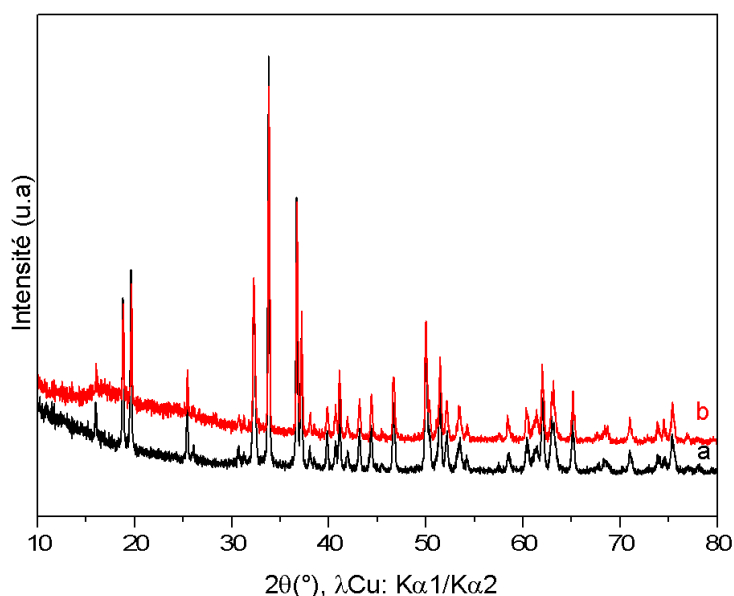


Figure III.4.30 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  calciné a) à  $850^\circ\text{C}$  et b) à  $1000^\circ\text{C}$ . Le support en polymère est visible aux bas angles sous forme amorphe.

Ainsi, plus le taux de fer augmente, plus le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  diminue à taux de  $\text{Mn}^{4+}$  constant par formule chimique. Cette substitution au  $\text{Fe}^{3+}$  permet de stabiliser de nouvelles compositions dans

une maille plus symétrique de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . La structure est donc moins distordue suite à la diminution du taux d'ions Jahn Teller et l'on observe une contraction de la maille ainsi qu'une diminution des distances des liaisons M-O (rendues plus covalentes). Pour ces raisons l'on devrait alors s'attendre à décaler les propriétés redox vers les plus hautes températures. De plus, le  $\text{Fe}^{3+}$  étant un cation réductible la quantité d'espèces réduites par gramme de produit devrait alors être accrue.

### III.5 Propriétés redox des oxydes $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ , $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ et $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ évaluées par ATG

Comme décrit dans le chapitre 1 (paragraphe I.4.2.3) Longo *et al.*<sup>[41]</sup> ont mis en évidence la réduction totale du  $\text{Mn}^{3,33+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  à partir de 400°C jusqu'à 600°C sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (10%), stabilisant un composé réduit de structure de type NaCl<sup>[41]</sup>. Ainsi, en termes de référence, les propriétés redox de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  synthétisé par voie GNP ont été évaluées par ATG et seront présentées dans la suite du manuscrit. De plus, des équipes chinoises se sont récemment intéressées à la réduction électrocatalytique du composé  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ <sup>[42],[43]</sup> et prédisent une activité catalytique proche de celle du Pt/C. Ces résultats laissent penser que ces compositions à tunnel pourraient avoir des propriétés redox comparables aux tampons d'oxygène utilisés actuellement pour la catalyse trois voies TWC<sup>[44]</sup>. Nous nous focaliserons ensuite sur l'intérêt des substitutions et leur impact sur la réductibilité.

#### III.5.1 Evaluation des propriétés de réductibilité par analyse thermogravimétrique sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ (5%)

L'ensemble des analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM setsys évolution sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%), 50mL.min<sup>-1</sup>) ou oxydante (air, 50mL.min<sup>-1</sup>) avec des rampes de température de 2°C/min, 5°C/min ou 10°C/min et jusqu'à 450°C, 550°C ou 700°C. La masse de produit analysée est toujours d'environ 20 mg.

La courbe d'évolution de perte de masse ( $\Delta m/m$  : TG (%)), le nombre d'oxygènes échangés par Mn ( $\Delta O/\text{Mn}$ ) ainsi que la dérivée première en fonction de la température pour l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  par exemple sont illustrées Figure III.5.1. Les pertes de masse et les températures sont évaluées au niveau des tirets.

##### III.5.1.1 Propriétés de réductibilité de l'oxyde $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$

La réduction du composé démarre vers 250°C et se termine vers 500°C (rampe de 2°C/min). A la fin de la réduction, le composé présente un taux de  $\text{Mn}^{2+}$  proche de 100% associé à une perte de masse  $\Delta m/m$  de 10,4% et un  $\Delta O/\text{Mn}$  de 0,65 en accord avec les valeurs théoriques qui sont de 10,65 % et 0,66 respectivement (Tableau III.5.1). Les températures de réduction qui sont dans notre cas inférieures à celle de la littérature (réduction entre 400°C et 700°C)<sup>[41]</sup> pourraient provenir à la fois des conditions expérimentales de l'analyse thermogravimétrique mais aussi de la microstructure de ces composés (la surface spécifique n'est pas mentionnée par les auteurs). La réduction de ce

composé s'effectue en deux étapes avec une première phase de 250°C à 420°C et une seconde de 420°C (maximum local de la dérivée) à 500°C.

Rappelons que la structure de  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  est décrite avec deux sites qui s'apparentent plutôt aux ions  $\text{Mn}^{4+}$  (Mn(3) et Mn(6)) et 4 sites qui sont plutôt associés aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  (Mn(1), Mn(2), Mn(4) et Mn(5)). La structure est donc composée de doubles chaînes rutile contenant 100% de  $\text{Mn}^{3+}$  interconnectées par les sommets aux autres doubles chaînes rutile contenant alors les ions  $\text{Mn}^{3+/4+}$ . La formule chimique peut ainsi s'écrire  $\text{CaMn}^{4+}_1\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_6$ . Durant la première étape de réduction, à  $T=350^\circ\text{C}$ , un premier point d'inflexion (flèche en rouge) est visible associé à un échange d'oxygène  $\Delta\text{O}/\text{Mn}=0,17$  qui pourrait correspondre à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  (notés Mn(3) et Mn(6)) dans la structure (Cf. Tableau III.3.1). Si l'on considère les pertes de masse associées, la formule chimique du composé intermédiaire peut alors être déduite « $\text{CaMn}_3\text{O}_{5,5}$ » avec 100% de  $\text{Mn}^{3+}$ . L'hypothèse serait donc de réduire lors d'une première étape les ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ . A  $T=420^\circ\text{C}$  (flèche en bleu, maximum de la courbe dérivée), le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  est de 0,33 ce qui correspondrait à une composition globale « $\text{CaMn}^{2,66+}_3\text{O}_5$ » pouvant ainsi traduire la réduction des manganèse Mn(3) et Mn(6) en  $\text{Mn}^{2+}$  (déjà réduit en  $\text{Mn}^{3+}$  à la première étape). La formule chimique serait alors  $\text{CaMn}^{2+}_1\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_5$ . Lors de la seconde étape de 420°C à 500°C, à  $T=480^\circ\text{C}$  (flèche en vert, deuxième point d'inflexion) le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}=0,58$  ce qui correspondrait à une formule  $\text{CaMn}^{2,17+}_3\text{O}_{4,25}$ , montrant probablement la réduction de 75% des ions  $\text{Mn}^{3+}$  restant, à savoir du  $\text{Mn}^{3+}$  présent dans le matériau de départ soit  $\text{CaMn}^{2+}_1\text{Mn}^{2,25+}_2\text{O}_{4,25}$ . Enfin, à 500°C, partant du principe que tous les ions  $\text{Mn}^{3+/4+}$  sont réduits la formule chimique devient donc  $\text{CaMn}_3\text{O}_4$  que l'on décrira  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  et qui cristallise dans une maille cubique de type NaCl.

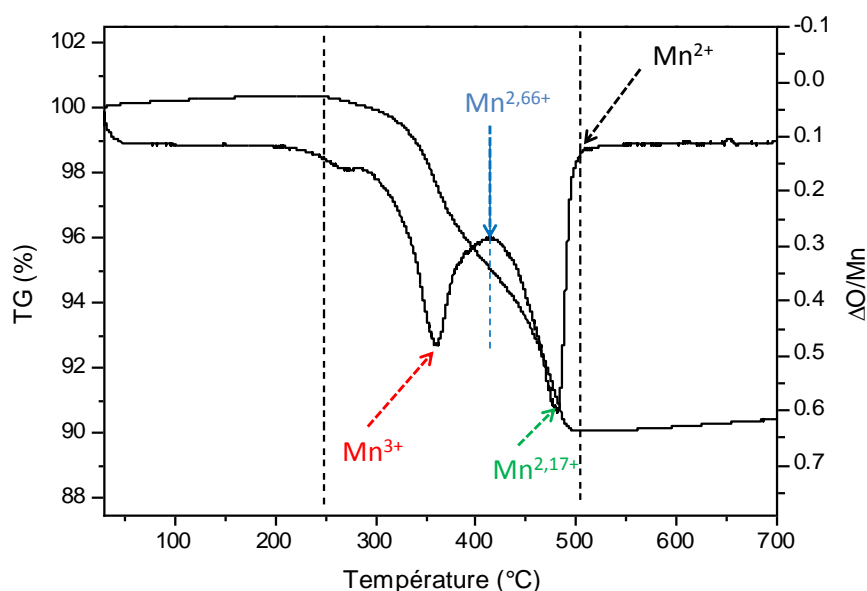


Figure III.5.1 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et dérivée première (dTG) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Les différentes étapes sont identifiées par des flèches de couleurs.

Tableau III.5.1 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG, Figure III.5.1) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{3+/4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ .

Composition	$\Delta m/m$		$\Delta\text{O}/\text{Mn}$		% $\text{Mn}^{3+/4+}$ réductible	Formule chimique après réduction	Température de réduction du $\text{Mn}^{3+/4+}$ en $\text{Mn}^{2+}$
	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental			
$\text{CaMn}_3\text{O}_6$	10,65%	10,4%	0,66	0,65	99	$\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$	250°C-500°C

Les cendres brutes de synthèse (à savoir amorphes et contenant des résidus organiques) ont été calcinées sous flux réducteur ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%), 50mL.min<sup>-1</sup>, rampe de 10°C/min) à 700°C, pendant 6 heures. La Figure III.5.2 permet d'identifier un composé polyphasé avec une phase riche en calcium et une phase riche en manganèse de type NaCl. Ainsi la réduction des composés s'effectuera toujours après un recuit oxydant.

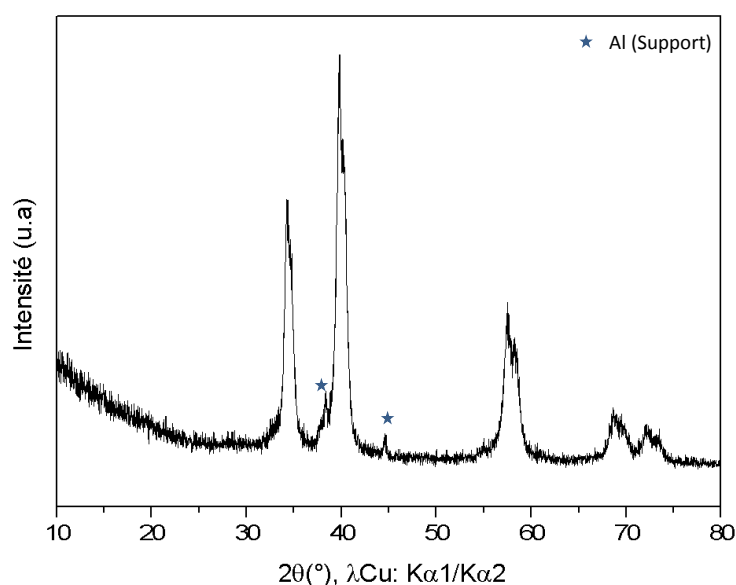


Figure III.5.2 : Diagramme de diffraction des rayons X des cendres du composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  calcinées sous atmosphère réductrice (compteur de routine).

Après oxydation des cendres issues de la synthèse par voie GNP, un recuit réducteur en suivant permet de stabiliser une composition monophasée où les ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  sont localisés statistiquement dans une maille de type NaCl. La poudre après recuit réducteur est verte.

Le composé  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  issu de cette réduction cristallise dans une maille cubique de type NaCl, de groupe d'espace Fm-3m, de paramètre de maille  $a=4,537(3)$  Å. Le paramètre de maille évolue selon une loi de Végard dans la solution solide  $\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ , ici pour  $x=0,25$  comme mentionné au chapitre précédent au paragraphe II.4.3.1.a. Cela confirme l'exactitude du ratio Ca/Mn égal à 1/3. Ces paramètres sont déterminés par l'affinement de profil du diffractogramme des rayons X sur poudre (fonction pseudo-Voigt de type Thompson Cox et Hastings, programme Fullprof®) qui est présenté sur la Figure III.5.3. Il faut néanmoins noter le caractère asymétrique des raies (plus visible aux grands angles) qui pourraient rendre compte d'une légère hétérogénéité de compositions.

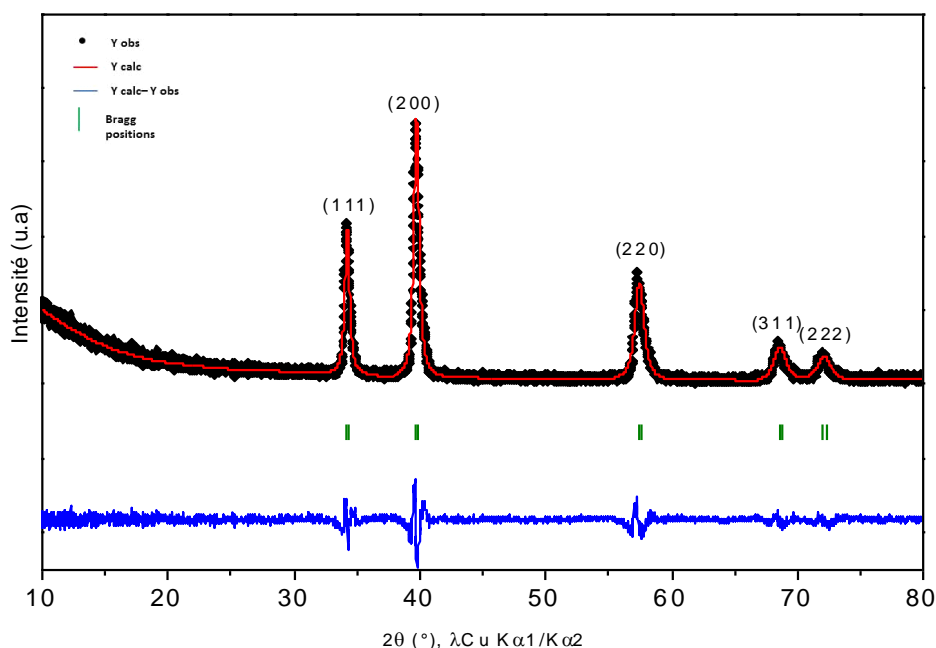
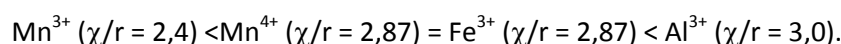


Figure III.5.3 : Affinement de profil de type LeBail à partir du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (compteur de routine) de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_4 = \text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  (maille cubique, G.E: Fm-3m). Les diffractogrammes calculé (en rouge), observé (en noir), et le diagramme différence (en bleu) sont représentés.

### III.5.1.2 Comparaison des propriétés de réductibilité entre $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ( $x=0,2$ et $0,4$ ) et $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ évaluées par analyse thermogravimétrique

Comme cela a été mentionné dans le chapitre 2, le ratio électronégativité / rayon ionique ( $\chi/r$ ) peut être assimilé à un gradient de potentiel chimique et électronique soit la dimension d'un champ électrique autour de l'ion. En première approximation, plus ce rapport est important plus le caractère acide au sens de Lewis de l'ion  $\text{M}^{n+}$  sera marqué, plus la liaison engagée  $\text{M}^{n+}\text{-O}$  sera covalente et donc moins réductible. Ainsi l'évolution de ce ratio prédit une réduction du manganèse à d'autant plus basse température que le rapport  $\chi/r$  est bas <sup>[45]</sup>. L'ordre croissant suivant pour les températures de réductibilité peut-être appréhendé sur la base de ce modèle :



La Figure III.5.4 (courbes d'ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%),  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , de  $25^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ ) qui illustre la réduction des trois compositions substituées et celle de l'oxyde parent  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  valide cette hypothèse. Globalement, quelle que soit la composition, 100% de  $\text{Mn}^{3+/4+}$  est totalement réduit. La réductibilité des composés se différencie par les températures de réduction. En effet la réduction des composés  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ , courbes noire et bleue) démarre  $100^\circ\text{C}$  plus tard et se termine  $140^\circ\text{C}$  après celle de l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (courbe rouge). Il en est de même pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (courbe verte) où les températures de réduction sont plus élevées puisque la réduction du composé s'initie  $70^\circ\text{C}$  après celle de  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et se termine avec  $40^\circ\text{C}$  de décalage vers les hautes température ( $T=540^\circ\text{C}$ ). Notons que pour la composition au fer une dernière étape de réduction est observée entre  $T=540^\circ\text{C}$  et  $T=700^\circ\text{C}$  qui s'apparente à la réduction partielle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^0$  et sera discutée dans les prochains



paragraphes. Les pertes de masses associées à ces étapes de réductions sont reportées dans le Tableau III.5.2.

Ces variations de températures pour les composés substitués sont en bon accord avec l'augmentation de la covalence de la liaison Mn-O due à la présence d'aluminium ou de fer possédant une électronégativité supérieure à celle du Mn. Comme décrit dans la partie précédente pour  $x=0$ , la réduction des composés s'effectue en deux étapes quelle que soit la composition chimique substituée  $x(\text{Al})=0,2$  (en noir),  $x(\text{Al})=0,4$  (en bleu) et  $x(\text{Fe})=0,47$  (en vert).

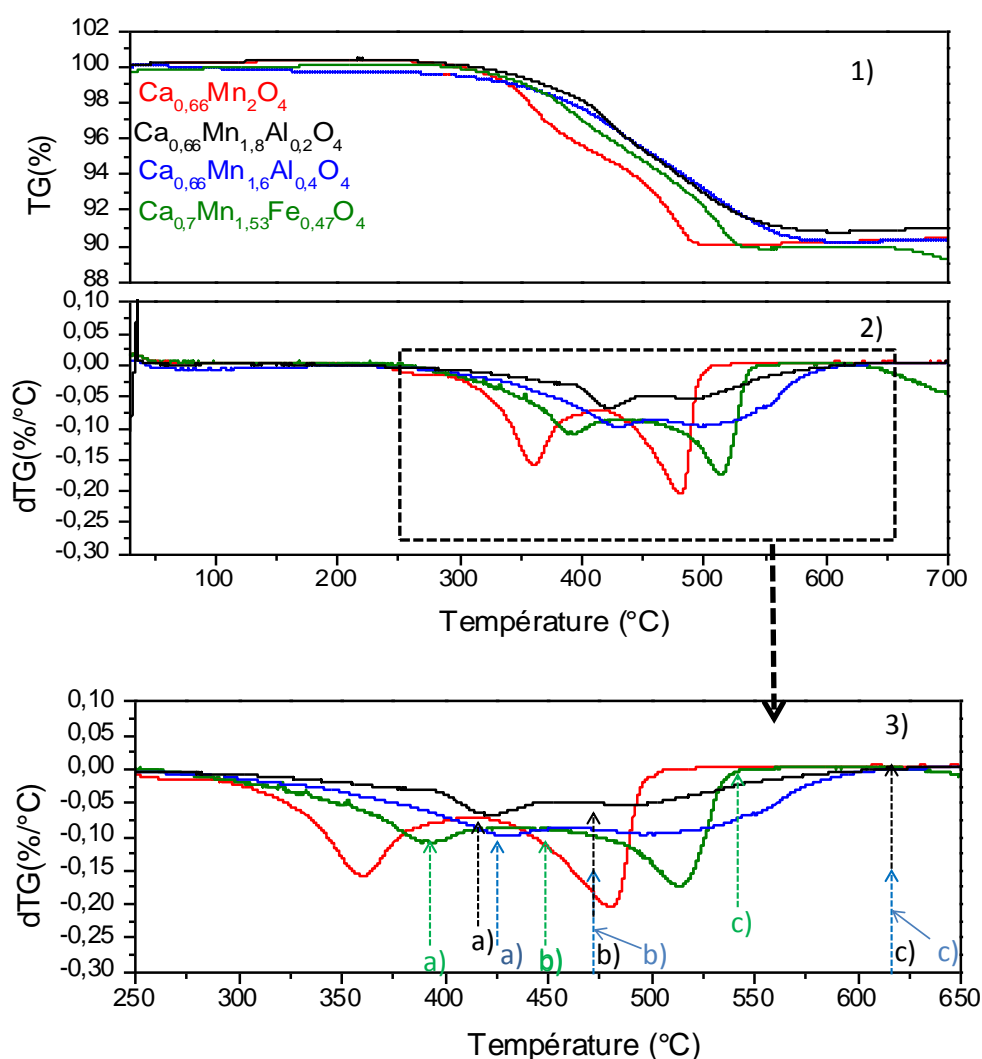


Figure III.5.4 : Analyse thermogravimétrique (ATG) (1) des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (courbe rouge),  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$  (courbe noire),  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (courbe bleue) et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (courbe verte). Les courbes des dérivées premières sont présentées en (2) un agrandissement des dérivées entre 250°C et 650°C avec les différentes étapes de réductions notés a), b), c) et d) sont présentés en (3).

Tableau III.5.2 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG, Figure III.5.4) des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ . Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygène échangé par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{3+/4+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

Échantillon	$\Delta m/m$		$\Delta\text{O}$ par Mn		Températures de réduction
	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental	
$\text{CaMn}_2\text{O}_4$	10,65%	10,55%	0,66	0,65	250°C-500°C
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	10,1%	9,8%	0,68	0,67	350°C-640°C
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$	9,6%	9,2%	0,71	0,68	350°C-640°C
$\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$	10,3%	10,8%	0,65	0,69	320°C-540°C

Pour les composés substitués à l'aluminium, durant la première étape de réduction (350°C à 480°C) à  $T=425^\circ\text{C}$  pour  $x(\text{Al})=0,2$  (courbe noire, flèche (a) en noir sur la Figure III.5.4.3) et à  $T=440^\circ\text{C}$  pour  $x=0,4$  (courbe bleue, flèche (a) en bleu sur la Figure III.5.4.3), un premier point d'inflexion est relevé. La perte de masse associée  $\Delta m/m$  de 2,8 % soit un  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  de 0,18 pour  $x=0,2$  qui sont de 3% et de 0,21 respectivement pour  $x=0,4$  pourrait correspondre à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  qui sont présent dans le site M(2) pour  $x=0,2$  et dans les deux sites M(1) et M(2) pour  $x=0,4$ . En considérant ces pertes de masse, les formules chimiques des composés intermédiaires peuvent alors être déduites, soit «  $(\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})^{M(1)}(\text{Mn}^{3+}_{0,67}\text{Mn}^{3+}_{0,13}\text{Al}^{3+}_{0,2})^{M(2)})\text{O}_{3,66}$  et  $(\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})^{M(1)}(\text{Mn}^{3+}_{0,6}\text{Al}^{3+}_{0,4})^{M(2)})\text{O}_{3,66}$  » (avec 100% de  $\text{Mn}^{3+}$ ). Comme il a été détaillé pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , l'hypothèse serait donc de réduire, en première étape, les ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  puis la seconde étape serait dédiée à la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  (issus de la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$ ) en  $\text{Mn}^{2+}$ . Ainsi à  $T=480^\circ\text{C}$ , pour les deux composés, au maximum de la dérivée (flèches (b) en noir pour  $x=0,2$  et en bleu pour  $x=0,4$ , (Figure III.5.4.3)), la perte de masse identifiée,  $\Delta m/m$  de 5,50 % soit un  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  de 0,37 pour  $x(\text{Al})=0,2$  et un  $\Delta m/m$  de 5,66 % soit un  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  de 0,41 pour  $x=0,4$ . Ainsi les formules chimiques des compositions intermédiaires seraient «  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+})^{M(1)}(\text{Mn}^{2+}_{0,67}\text{Mn}^{3+}_{0,13}\text{Al}_{0,2})^{M(2)}\text{O}_{3,33}$  et  $\text{Ca}_{0,66}(\text{Mn}^{3+}_{0,93}\text{Mn}^{2+}_{0,07})^{M(1)}(\text{Mn}^{2+}_{0,6}\text{Al}_{0,4})^{M(2)}\text{O}_{3,33}$  ». Cette étape correspond à la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  (issus de la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$ ) en  $\text{Mn}^{2+}$ . Au-delà du plateau (maximum local des dérivées) observé de 450°C à 480°C, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  (stabilisés dans la phase oxydée), préférentiellement localisés dans le site M(1) peuvent alors totalement se réduire et atteindre vers 640°C une composition stabilisant un taux de  $\text{Mn}^{2+}$  proche de 100% (flèches (c) en bleu et noir (Figure III.5.4.3)).

Les diffractogrammes des rayons X des composés réduits ( $x(\text{Al})=0, 0,2$  et  $0,4$ ) par ATG Ar/ $\text{H}_2$  (5%) sont présentés sur la Figure III.5.5. Il est remarquable que ces compositions réduites cristallisent dans une phase pure de type structural NaCl (G.E : Fm-3m) malgré le changement brutal du rayon ionique de  $\text{Al}^{3+}$  par rapport au  $\text{Mn}^{2+}$  ou au  $\text{Ca}^{2+}$  (en coordinence 6  $r(\text{Ca}^{2+})=1,0 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mn}^{2+})=0,83 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Al}^{3+})=0,53 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille répertoriés dans le Tableau III.5.3 des composés après

réduction  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  ( $x=0$ ),  $\text{Ca}_{0,24}\text{Mn}_{0,65}\text{Al}_{0,07}\text{O}$  ( $x=0,07$ ) et  $\text{Ca}_{0,23}\text{Mn}_{0,56}\text{Al}_{0,14}\text{O}$  ( $x=0,14$ ) (affinés avec la fonction de profil Thompson Cox et Hasting du programme Fullprof®) évoluent selon une loi de Végard représentée sur la Figure III.5.6.

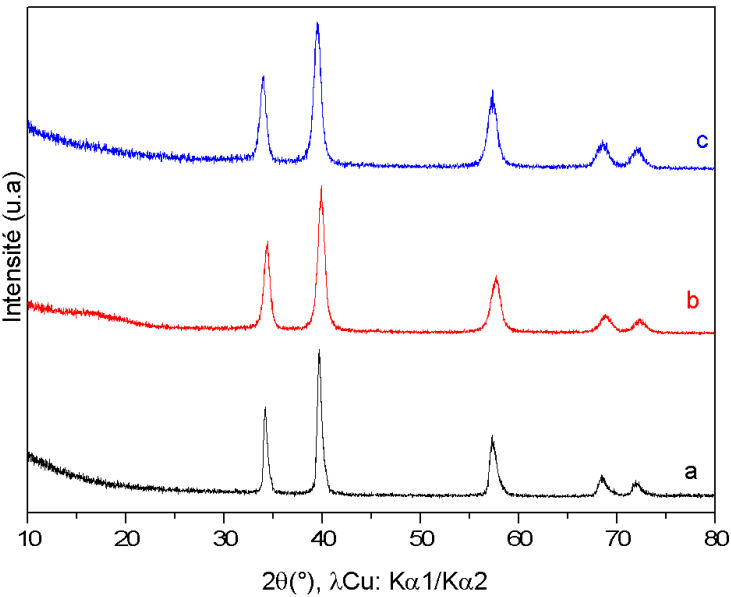


Figure III.5.5 :Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes a)  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$ , b)  $\text{Ca}_{0,24}\text{Mn}_{0,65}\text{Al}_{0,07}\text{O}$  et c)  $\text{Ca}_{0,23}\text{Mn}_{0,56}\text{Al}_{0,14}\text{O}$ .

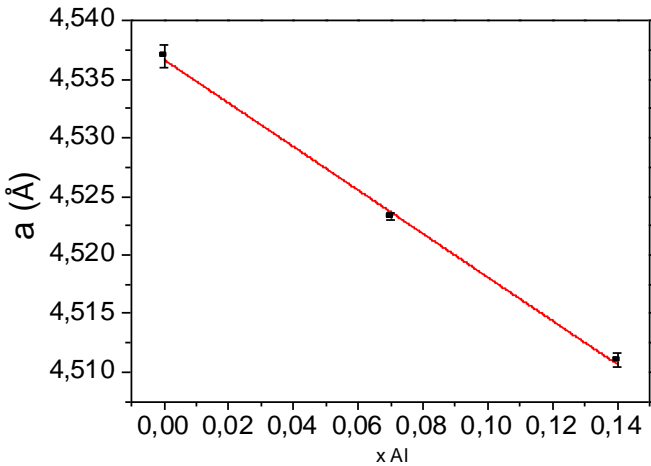


Figure III.5.6 : Variation du paramètre de maille  $a$  (G.E:Fm-3m) suivant une loi de Végard, des compositions  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  ( $x=0$ ),  $\text{Ca}_{0,24}\text{Mn}_{0,65}\text{Al}_{0,07}\text{O}$  ( $x=0,07$ ) et  $\text{Ca}_{0,23}\text{Mn}_{0,56}\text{Al}_{0,14}\text{O}$  ( $x=0,14$ ) en fonction du taux d' $\text{Al}^{3+}$ .

Paramètres de maille	$x=0$	$x=0,07$	$x=0,14$
G.E : Fm-3m			
$a$ (Å)	4,537(3)	4,523(1)	4,511(2)

Tableau III.5.3 : Paramètres de maille  $a$  pour les compositions  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$ ,  $\text{Ca}_{0,24}\text{Mn}_{0,65}\text{Al}_{0,07}\text{O}$  ( $x=0,07$ ) et  $\text{Ca}_{0,23}\text{Mn}_{0,56}\text{Al}_{0,14}\text{O}$  ( $x=0,14$ ).

Dans le cas du composé substitué au fer, les deux étapes de réduction se produisent entre  $T=320^\circ\text{C}$  et  $T=550^\circ\text{C}$ . Durant la première étape, au point d'inflexion à  $T=380^\circ\text{C}$  (flèche (a) en vert (Figure III.5.4.3), la perte de masse  $\Delta m/m = 2,4\%$  et  $\Delta\text{O}/\text{Mn} = 0,19$  pourrait être associé à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  avec une formule chimique intermédiaire de type «  $\text{Ca}_{0,7}(\text{Mn}_{0,77}^{3+}\text{Fe}_{0,23}^{3+})^{\text{M}(1)}(\text{Mn}_{0,60}^{3+}\text{Mn}_{0,16}^{3+}\text{Fe}_{0,24}^{3+})^{\text{M}(2)}\text{O}_{3,7}$  » si l'on se base sur les précédentes hypothèses. Cependant il sera nécessaire d'évaluer la réductibilité du  $\text{Fe}^{3+}$  par spectroscopie Mössbauer. A  $T=450^\circ\text{C}$  (flèche (b) en vert, (Figure III.5.4.3) au maximum de la dérivée la perte de masse identifiée est de 4,8% et  $\Delta\text{O}/(\text{Mn}) = 0,4$  ce qui correspondrait à une formule chimique

$\text{Ca}_{0,7}(\text{Mn}_{0,77}^{3+}\text{Fe}_{0,23}^{3+})^{\text{M}(1)}(\text{Mn}_{0,60}^{2+}\text{Mn}_{0,16}^{3+}\text{Fe}_{0,24}^{3+})^{\text{M}(2)}\text{O}_{3,4}$  où tout le  $\text{Mn}^{4+}$  serait réduit en  $\text{Mn}^{2+}$ . Au-delà de ce plateau observé par la dérivée, la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{3+}$  pourrait s'effectuer entre 450°C et 540 °C (flèche (c) en vert, (Figure III.5.4.3). Une ATG, dans les mêmes conditions expérimentales et ce jusqu'à 450°C a été effectuée afin de sonder le degré d'oxydation du fer. Il s'avère qu'à 450°C aucune trace de  $\text{Fe}^{2+}$  ni de  $\text{Fe}^0$  n'est observée d'après les analyses Mössbauer (Figure III.5.9.a). De plus, les deux contributions de  $\text{Fe}^{3+}$  présentent en effet des distributions d'éclatement quadrupolaire dont la forme, la largeur et la position ont clairement évolués (toujours par rapport au matériau initial). Ceci traduit une modification significative du gradient de champ électrique "ressenti" par les noyaux de fer (quel que soit le site, M(1) ou M(2) et leur localisation) et donc, de leur environnement cationique direct ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) et des distances Fe-O (c'est à dire, la distorsion des sites M(1) et M(2) occupés par le fer). Ainsi La perte de masse associée de 4,8%, soit  $\Delta\text{O}/(\text{Mn}) = 0,4$  observée durant la première étape de réduction, nous permet alors de valider cette hypothèse pour laquelle seul le manganèse se réduit durant cette deuxième étape.

En outre, une troisième étape est observée à  $T > 540^\circ\text{C}$  liée à la formation de  $\text{Fe}^0$  d'une part et d'autre part à la stabilisation d'un composé de type NaCl stabilisant les cations  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  (DRX présenté sur la Figure III.5.7 où le  $\text{Fe}^0$  est repéré par des flèches). D'après les pertes de masse déterminées sur la courbe d'ATG (Figure III.5.4), le taux de  $\text{Fe}^0$  peut être estimé à environ plus ou moins 20% massique ce qui donne une formule chimique de type  $\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,58}\text{Fe}_{0,15}\text{O} + 0,03 \text{Fe}^0$ . Une ATG jusqu'à 550°C dans les mêmes conditions que celle décrite précédemment a été réalisée afin de seulement stabiliser les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  (Figure III.44). La perte de masse associée est de 10,2% au lieu de 10,3%. Le composé issu de cette ATG est de formule  $\text{Ca}_{0,26}\text{Mn}_{0,56}\text{Fe}_{0,15}^{2+}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{O}$  avec environ 12% de  $\text{Fe}^{3+}$ , en considérant la perte de masse associée. La réduction non complète du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  provient simplement d'un effet cinétique, le palier à 550°C étant trop court (environ 15 minutes).

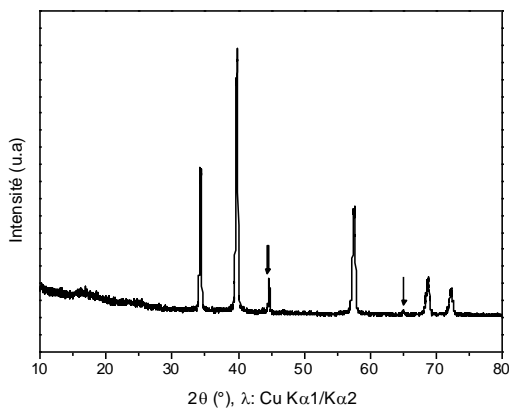


Figure III.5.7: Diagramme de diffraction des rayons X du composé  $\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,58}\text{Fe}_{0,15}\text{O} + 0,03 \text{Fe}^0$  issu de la réduction par ATG. Les flèches noires identifient le fer métallique.

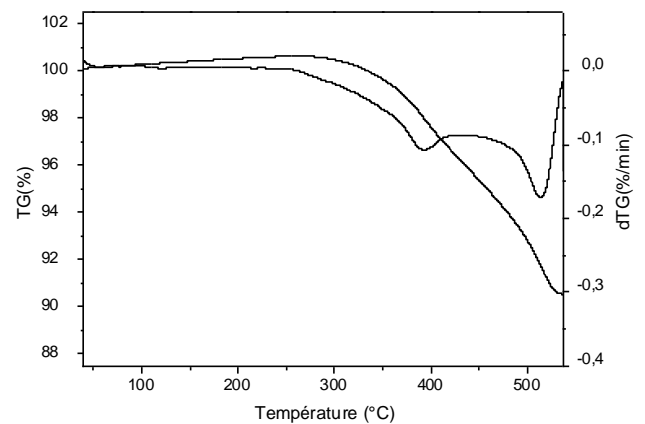


Figure III.5.8 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (dTG) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%).

Enfin l'analyse par spectroscopie Mössbauer du composé réduit par ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) à différentes températures (Figure III.5.9 et Tableau III.5.4) permet dans un premier temps d'évaluer la proportion de  $\text{Fe}^0$  noté  $\text{Fe}(0)$  pour une réduction jusqu'à 700°C par ATG (Figure III.5.9.a). La proportion de  $\text{Fe}^0$  est d'environ 30% massique (5% molaire) en bon accord avec la précédente estimation par ATG. Dans un second temps, le spectre Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  (Figure III.5.9.a) présente deux autres contributions qui peuvent être attribuées aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  stabilisés dans deux sites distincts

de coordinence octaédrique ( $\delta \approx 1,0$  mm/s,  $\Delta_1 \approx 1,3$  mm/s and  $\Delta_2 \approx 2,0$  mm/s) signature des  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans la maille NaCl de formule  $\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,58}\text{Fe}_{0,15}\text{O}$ .

Ces deux derniers signaux sont également observés pour le composé ayant été réduit jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  (Figure III.5.9.b) dont l'ATG est présentée sur la Figure III.5.8. En addition aux deux doublets des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , une faible quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  (12% molaire) a aussi été détectée dans ce cas. Cela reste en accord avec les résultats issus de l'ATG montrant que la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  reste partielle pour des raisons cinétiques. Ainsi, la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  localisés dans le site le plus régulier M(2) (éclatement quadrupolaire  $\Delta = 0,65$  mm/s (Tableau III.5.4)) devrait se faire après la réduction des sites M(1) plus distordus ( $\Delta = 1,19$  mm/s).

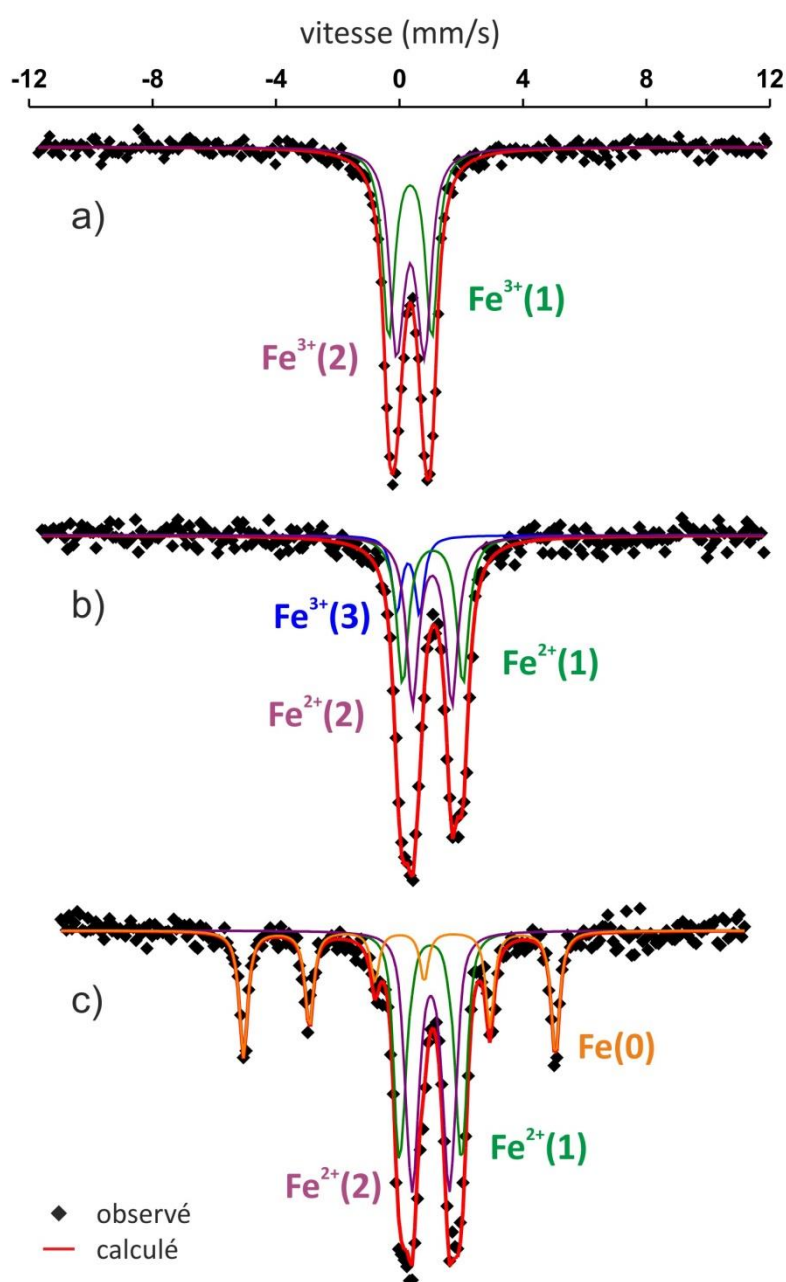


Figure III.5.9 : Spectres expérimentaux Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  (points) et calculés (lignes) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  réduit par ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) (rampe  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de la température ambiante a) à  $450^\circ\text{C}$  b) à  $550^\circ\text{C}$  et c) à  $700^\circ\text{C}$ .

Tableau III.5.4 : Paramètres hyperfins calculés ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Gamma$  : largeur,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire (Figure III.5.9) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  réduit par ATG sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) (rampe de 2°C/min) de la température ambiante a) à 450°C b) à 550°C (rampe et c) à 700°C. \* éclatement quadrupolaire en distribution.

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (T)	$\Gamma$ (mm/s)	aire (%)
<b>a) <math>\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4</math> après ATG T= 450 °C</b>						
Fe(1) / $\text{Fe}^{3+}$	0,348	1,38*	-	-	0,30	47
Fe(2) / $\text{Fe}^{3+}$	0,356	0,85*	-	-	0,30	53
Formule chimique déduite du Mössbauer: $\text{Ca}_{0,7}(\text{Mn}_{0,78}^{3+}\text{Fe}_{0,22}^{3+})^{\text{M}(1)}(\text{Mn}_{0,60}^{2+}\text{Mn}_{0,15}^{3+}\text{Fe}_{0,25}^{3+})^{\text{M}(2)}\text{O}_{3,4}$						
<b>b) <math>\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4</math> après ATG T= 550 °C</b>						
Fe(1) / $\text{Fe}^{2+}$	1,068	1,93*	-	-	0,30	40
Fe(2) / $\text{Fe}^{2+}$	1,051	1,25*	-	-	0,30	48
Fe(3) / $\text{Fe}^{3+}$	0,273	0,74	-	-	0,31	12
Formule chimique déduite du Mössbauer: $\text{Ca}_{0,26}\text{Mn}_{0,56}[\text{Fe}^{3+}]_{0,02}[\text{Fe}^{2+}]_{0,15}\text{O}$						
<b>c) <math>\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4</math> après ATG T= 700 °C</b>						
Fe(1) / $\text{Fe}^{2+}$	1,064	2,11*	-	-	0,30	32
Fe(2) / $\text{Fe}^{2+}$	1,056	1,27*	-	-	0,30	42
Fe(0) / $\text{Fe}^0$	0,006	-	-0,004	33,1	0,34	26
Formule chimique déduite du Mössbauer: $\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,60}[\text{Fe}^{2+}]_{0,13}\text{O} + 0,05\text{Fe}^0$						

### III.5.2 Réoxydation et cyclages des oxydes $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ (x=0,2 et 0,4) et $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$

Cette partie sera dédiée à la réoxydation des composés après traitement réducteur mais aussi à l'aptitude au cyclage (2 réductions) puisqu'aucune étude sur la réoxydation ou les cyclages sur ces compositions n'a été rapportée. Après un premier traitement réducteur ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%), 50mL.min<sup>-1</sup> avec une rampe de 10°C/min (courbe noire), de 25°C à 700°C) le composé est réoxydé sous air sec avec la même rampe de température jusqu'à 700°C (courbe noire). Une seconde réduction dans les mêmes conditions que la première (courbe bleue) est ensuite effectuée. Ces conditions expérimentales sont valables pour les cyclages des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ .

#### III.5.2.1 Cyclage de l'oxyde $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$

La première réduction démarre aux alentours de 300°C et se termine vers 620°C, deux étapes de réduction sont identifiées comme au paragraphe III.5.1.1 (Figure III.5.10). En fin de réduction, le composé stabilisé est de formule «  $\text{CaMn}_3\text{O}_4 = \text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  » soit 100% de  $\text{Mn}^{2+}$  avec 0,66 oxygène échangé par Mn d'après les calculs des  $\Delta m/m$  expérimentaux (Tableau III.5.5). Ce composé réduit cristallise dans un réseau de type NaCl, de groupe d'espace Fm-3m comme présenté à la Figure III.5.3.

Il est important de noter que lors de ces cyclages par ATG avec une rampe de 10°C/min, les températures de réduction sont plus élevées que celles rapportées pour les ATG avec des rampes de

2°C/min. Cela avait déjà été constaté lors de l'analyse bibliographique (Chapitre 1) et nous l'avons confirmé au chapitre précédent pour le composé  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  et ses dérivés substitués. Ces décalages de températures sont tout simplement dus à des effets cinétiques.

La perte de masse évaluée pour la première réduction est de 11,04% au lieu de 10,65% (valeur théorique), cette différence pouvant être liée à de l'eau physisorbée certainement présente dans la structure (le composé étant stocké à l'air et les deux ATG pour la même composition ne sont pas réalisées au même moment). De plus, cette différence de +0,39% disparaît à la seconde réduction. La réoxydation s'effectue à partir de 150°C et ce jusqu'à 650°C. Un premier pseudo palier est visible de 500°C à 630°C. La valeur de  $\Delta m/m$  à 630°C donne une formule de type «  $\text{CaMn}^{3,25+}_3\text{O}_{5,875}$  ». Le second palier débute alors à 630°C et le composé s'oxyde totalement jusqu'à atteindre la formule de départ  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ . Le début de la seconde réduction s'effectue avec un décalage d'environ 50°C vers les plus hautes températures. La réduction totale du  $\text{Mn}^{3,33+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\Delta m/m = 10,65\%$ ) se termine à la même température que la première réduction soit 620°C. Ce décalage de  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$  entre les deux réductions pourrait provenir d'un changement de morphologie suite aux traitements thermiques du matériau lors des ATG qui a été déjà observé dans le cas de la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$ <sup>[46]</sup> et la phase dérivée de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$   $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ <sup>[47]</sup>.

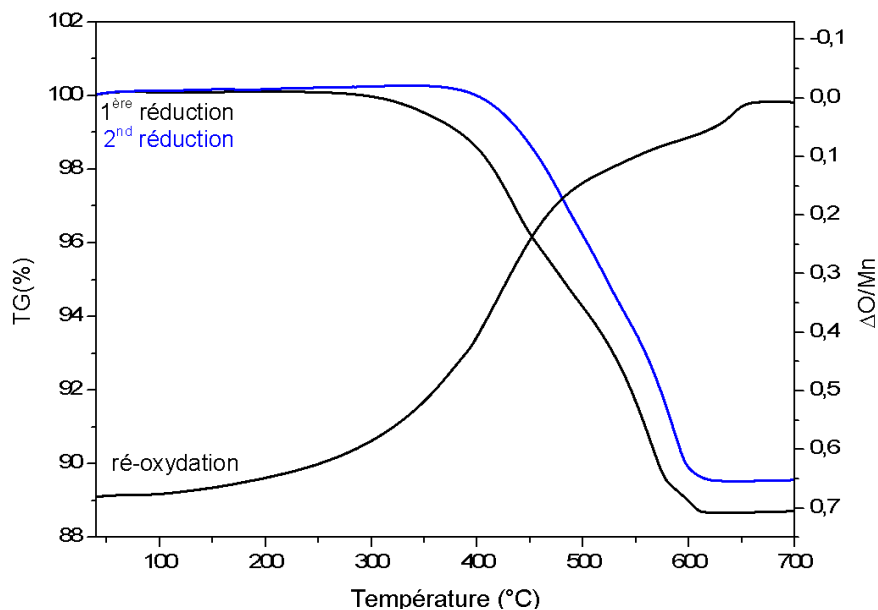


Figure III.5.10 : Cyclage de l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6=\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  par Analyse thermogravimétrique (ATG).

Tableau III.5.5 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cyclé par ATG (rampe de 10°C/min, Figure III.5.10). Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique est de 0,65 et a été estimé en considérant la réduction totale de  $\text{Mn}^{3+/4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ .

Composition		1 <sup>ère</sup> réduction	Réoxydation	2 <sup>nd</sup> réduction
$\text{CaMn}_3\text{O}_6$	$\Delta\text{O}/\text{Mn}$ pratique	0,7	0,7	0,65
	Température °C	300-620	150-650	350-620

La transition structurale d'une phase à tunnel avec un enchainement des octaèdres par les arêtes et les sommets à une phase de type structural NaCl avec un enchainement des octaèdres par les arêtes est complètement réversible et inattendue lors de la réoxydation. Les diffractogrammes des rayons X du produit oxydé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ , du produit réduit  $\text{Ca}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}$  et du composé cyclé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  représentés à la Figure III.5.11 montrent la cyclabilité de ce système.

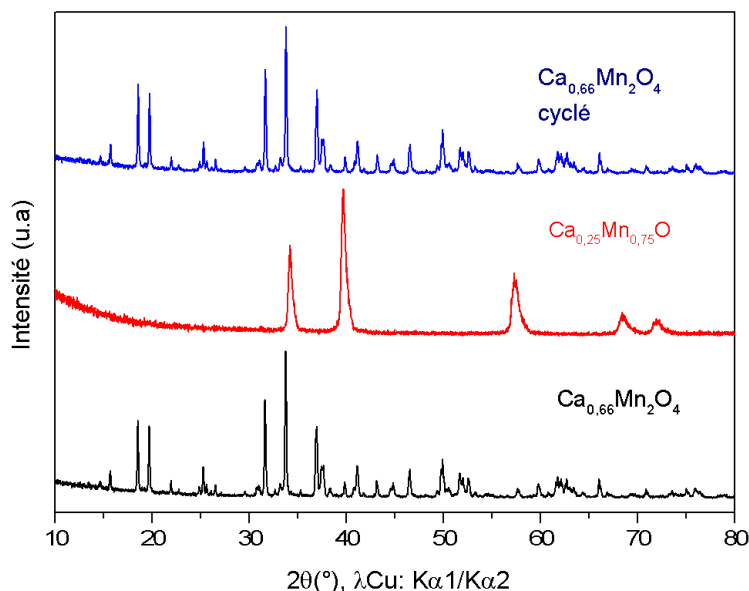


Figure III.5.11: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (maille monoclinique G.E: P21/a) (en noir)) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  (maille cubique, Fm-3m (en rouge)) obtenu après réduction par ATG (Figure III.5.10) et l'oxyde  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  (en bleu) observé après réoxydation montrant la cyclabilité de ce système.

Afin de suivre les étapes de réoxydation et de comprendre l'apparition de ce pseudo palier identifié par ATG vers 600°C, des analyses par diffraction des rayons X *in situ* à l'air ont été effectuées de la température ambiante à 850°C. La rampe de température est de 2°C/min, les acquisitions s'effectuent de  $2\Theta=10^\circ$ -90°C par pas de 10 secondes avec 30 minutes de stabilisation à chaque température. La première mesure en température est effectuée à 250°C et à partir de 250°C, une mesure est effectuée tous les 100°C.

Le composé  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$ , se réoxyde totalement en  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  à 850°C. Néanmoins, le composé reste cristallisé dans un réseau NaCl jusqu'à 450°C. Vers 550°C, proche du point d'inflexion en ATG (la réoxydation a déjà bien démarré), la structure se détériore complètement et s'amorphise jusqu'à la température de cristallisation du composé vers 850°C. En effet, la stabilisation d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  par oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  contribue à la création de lacunes cationiques dans le réseau NaCl. Or, un trop fort excès de lacunes associées à des octaèdres très distordus (Jahn Teller) conduit inévitablement à la destruction de ce réseau compact lors de la réorganisation complète des atomes oxydés durant ces étapes redox.



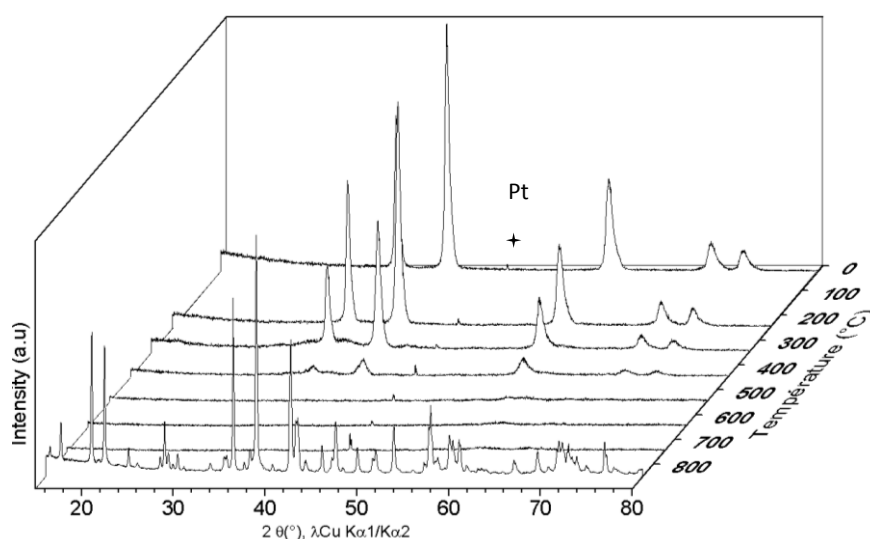


Figure III.5.12 : Réoxydation à l'air du composé réduit  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  in situ suivie par diffraction des rayons X sur poudre en température (de 25°C à 850°C). Les réflexions dues au support en platine sont notées d'une étoile.

Les caractérisations *in situ* en réduction sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) n'ont pas pu être réalisées. La mise en évidence des deux étapes lors de la réduction et l'observation de phases intermédiaires amorphes ou cristallisées pourraient permettre de mieux appréhender les différentes étapes de réduction.

#### III.5.2.2 Cyclage de l'oxyde $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$

Le composé issu de la solution solide partielle  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  possédant la valence du manganèse la plus élevée  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{3,41+}$ ) a également été cyclé. Après un premier traitement réducteur ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%), 50 mL.min<sup>-1</sup>, rampe 5°C/min (courbe noire), de 25°C à 700°C) le composé a été ré-oxdé sous air sec avec la même rampe de température jusqu'à 850°C (courbe noire). Une seconde réduction dans les mêmes conditions que la première (courbe bleue) est ensuite effectuée.

La première réduction s'effectue de 350°C à 640°C. Le nombre d'oxygène échangé par Mn, s'évalue autour de 0,7, en accord avec la valeur théorique pour une réduction des ions  $\text{Mn}^{3,41+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  (cf Tableau III.5.6). Le composé réduit de formule  $\text{Ca}_{0,23}\text{Mn}_{0,56}\text{Al}_{0,14}\text{O}$  cristallise dans une structure de type NaCl. La réoxydation s'effectue à partir de 150°C et ce jusqu'à 450°C où un premier pseudo palier est identifié de 450°C à 700°C. Le composé ne cesse de se réoxyder sans atteindre finalement, à 800°C, la stœchiométrie en oxygène initiale (notons qu'à 850°C la prise de masse est équivalente à celle mesurée à 800°C). Ceci pourrait provenir d'un effet cinétique d'échange d'oxygène lié aux conditions expérimentales (rampe de 5°C/min). La seconde réduction s'opère aux mêmes températures (d'après les dérivées) que la première réduction et le nombre d'oxygène échangés par Mn correspond à celui de la réoxydation ( $\Delta\text{O}/\text{Mn} = 0,67$ ). Les températures des réductions identiques pourraient traduire dans un premier temps que la distribution de valence pour le manganèse avec la même organisation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  autour du manganèse est conservée après un premier cycle redox, dans le cas de cette composition (où l' $\text{Al}^{3+}$  occupe seulement le site Mn(2)). La seconde hypothèse serait que la morphologie de ce composé après un cycle réducteur est conservée

suite à la présence d'aluminium. Le faible changement de pente pour la seconde réduction peut s'expliquer par une distribution légèrement différente de l' $\text{Al}^{3+}$  dans Le site M(2), principalement occupé par l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  modifiant ainsi la covalence de la liaison  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  et sa capacité à se réduire plus ou moins rapidement. La transition est complètement réversible lors des phénomènes redox comme pour la composition non substituée. Les diagrammes des rayons X montrant la cyclabilité de ce matériau sont présentés sur la Figure III.5.14.

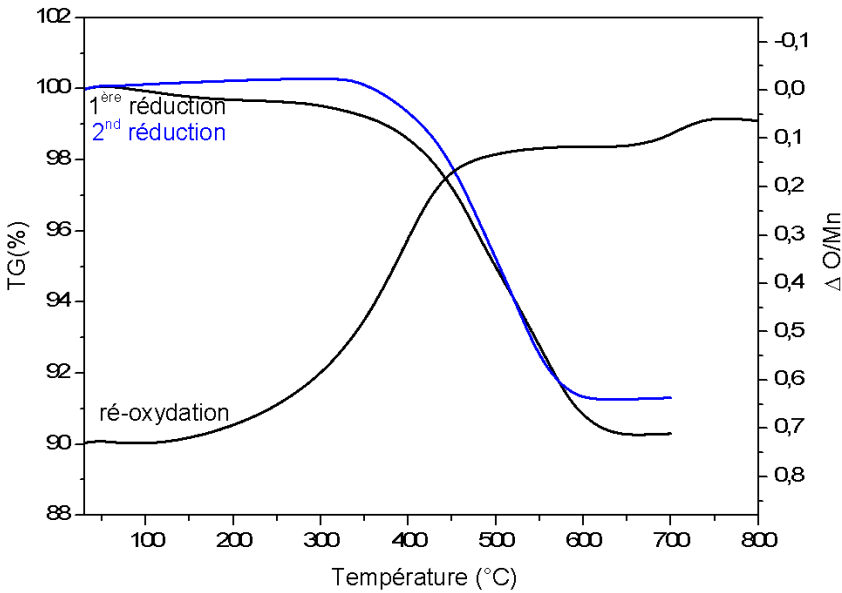


Figure III.5.13 : Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  par Analyse thermogravimétrique analyse (ATG).

Tableau III.5.6 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  cyclé par ATG (rampe de 5°C/min), Figure III.5.13. Le  $\Delta \text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{3+/4+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ .

Composition		1 <sup>ère</sup> réduction	Réoxydation	2 <sup>nd</sup> réduction
$\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$	$\Delta \text{O}/\text{Mn}$	0,7	0,67	0,67
	Température °C	350-640	150-800	350-640

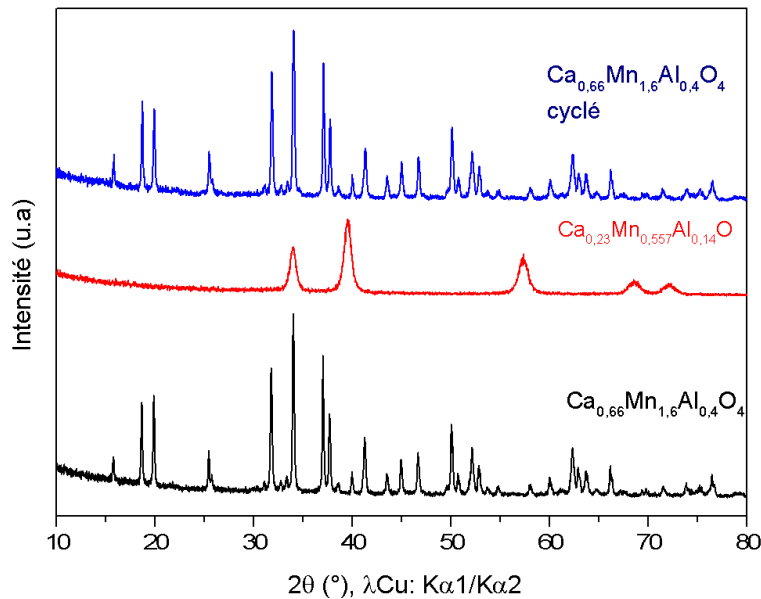


Figure III.5.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (maille orthorhombique, G.E:  $Pnma$ ) (en noir), de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,23}\text{Mn}_{0,557}\text{Al}_{0,14}\text{O}$  (maille cubique, G.E :  $Fm-3m$ ) (en rouge)) obtenu après réduction par ATG (Figure III.5.13) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (en bleu) observé après réoxydation en four (12h sous air à 850°C) montrant la cyclabilité de ce système.

### III.5.2.3 Cyclage de l'oxyde $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$

Les courbes d'ATG correspondantes à l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  sont représentées sur la Figure III.5.15 (les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ). Deux étapes de réduction sont observées entre  $T = 360^\circ\text{C}$  et  $T = 700^\circ\text{C}$  avec une première étape plus lente jusqu'à  $T = 520^\circ\text{C}$  au maximum de la courbe DTG (non présentée pour plus de lisibilité). Au-delà de  $T=520^\circ\text{C}$ , la seconde étape de réduction s'effectue plus rapidement. En outre, le nombre d'oxygène échangé théorique lorsque 100% de  $\text{Mn}^{2+}$  et 100% de  $\text{Fe}^{2+}$  sont stabilisés s'élève à 0,65. La valeur est légèrement inférieure soit 0,63. Cependant, l'analyse par diffraction des rayons X de la composition réduite dans ces conditions (Figure III.5.16, DRX en rouge) permet d'identifier une première phase cristallisant dans une maille cubique de type NaCl tandis que l'autre phase correspond à du  $\text{Fe}^0$ , (Figure III.5.16, DRX en rouge, le  $\text{Fe}^0$  est repéré par les flèches.) Les analyses Mössbauer confirment la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^0$  (Figure III.5.17, Tableau III.5.8). Ce qui veut dire qu'il y a un effet cinétique non négligeable dû aux conditions expérimentales puisque dans ce cas, bien que la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  ne soit pas totale, du  $\text{Fe}^0$  est inévitablement formé. L'ATG à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  présentée dans le paragraphe précédent permettrait de réduire totalement les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  avec la formation de  $\text{Fe}^0$  au-delà de  $550^\circ\text{C}$ .

La réoxydation s'effectue de  $T=200^\circ\text{C}$  à  $T=600^\circ\text{C}$  et aucun palier n'est visible contrairement à ce qui a été observé pour les oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . Elle est totale puisque  $\Delta O/(\text{Mn}/\text{Fe})=0,67$ . Cet écart de gain de masse supérieur aux pertes lors de la réduction est difficilement explicable et pourrait provenir du flux gazeux oxydant contenant quelques traces d'eau. Cette réoxydation plus aisée des phases contenant du fer par rapport aux oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$  (où un palier a été identifié lors de la réoxydation) pourrait être liée à la distribution des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la composition réduite avec deux sites octaédriques qui vont promouvoir la

stabilisation du  $\text{Mn}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{4+}$  au sein de ces réseaux oxydés 3D à tunnels également composés de deux sites de fer en coordinence octaédrique. L'absence de fer ( $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) limite fortement cette réoxydation tandis que la présence d'aluminium ( $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ ) contribue à repousser l'oxydation finale de ces phases à plus haute température (Cf.  $T^\circ\text{C}$  de réoxydation des trois composition cyclés). De plus, le composé réoxydé cristallise dans un réseau de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  sans aucune trace de métal  $\text{Fe}^0$  (Figure III.5.18 et Tableau III.5.9). En outre, la distribution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  au sein des sites Fe(1) et Fe(2) après la première réoxydation (par ATG) est toujours la même dans une proportion de (50 :50), les paramètres hyperfins sont inchangés (Tableau III.5.9). Notons que la réoxydation se fasse en four ou qu'elle se fasse par ATG, la distribution du  $\text{Fe}^{3+}$  reste la même. En outre, la présence des deux sites différents de  $\text{Fe}^{2+}$  avec la même distribution et la même distorsion octaédrique dans la phase réduite (pour le  $\text{Fe}^{2+}$ ) et dans la phase oxydée (pour le  $\text{Fe}^{3+}$ ) illustre l'histoire thermique de ces matériaux où une transformation topotactique se produirait mettant en jeu une organisation locale.

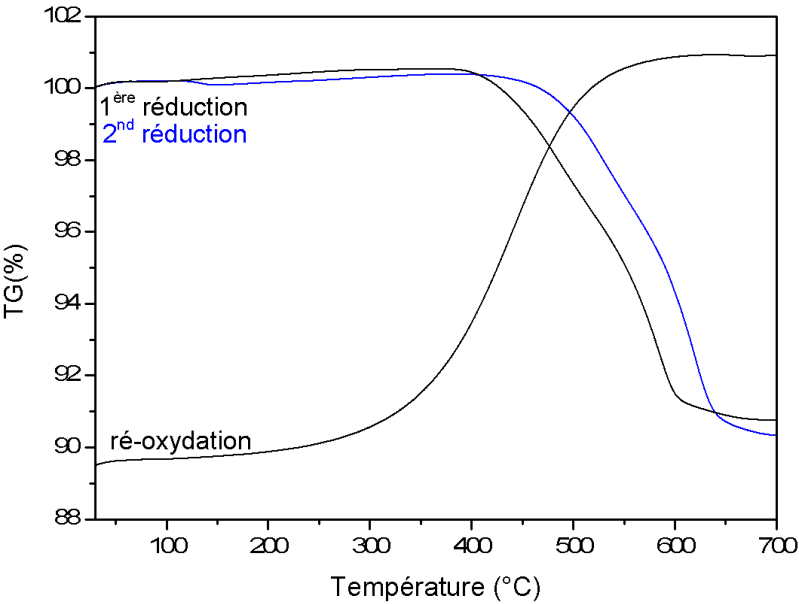


Figure III.5.15 : Cyclage de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  par Analyse thermogravimétrique analyse (ATG).

Tableau III.5.7 : Informations extraites des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  cyclé par ATG, Figure III.5.15. Le  $\Delta\text{O}/\text{Mn}$  (oxygènes échangés par manganèse) théorique a été estimé en considérant la réduction totale du  $\text{Mn}^{3+/4+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

Composition		1 <sup>ère</sup> réduction	Réoxydation	2 <sup>nd</sup> réduction
$\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$	$\Delta\text{O}/\text{Mn}$	0,64	0,67	0,62
	Température $^\circ\text{C}$	360-700	200-600	450-700

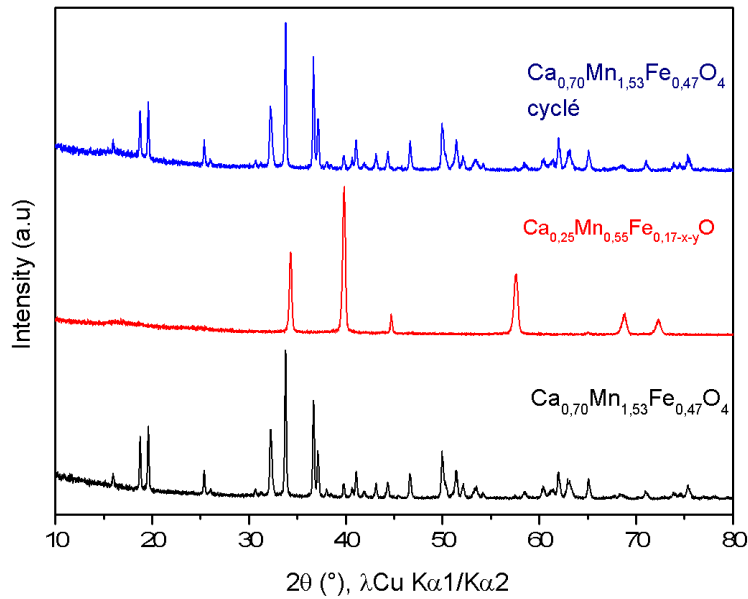


Figure III.5.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (maille orthorhombique, G.E:  $Pnma$ ) (en noir), de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,55}\text{Fe}_{0,17-x-y}\text{O}$ ,  $\text{Fe}^0$  (en rouge), (maille cubique, G.E :  $Fm-3m$ ) obtenu après réduction par ATG (Figure III.5.15) et de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (en bleu) observé après réoxydation en four (12h sous air à  $850^\circ\text{C}$ ) montrant la cyclabilité de ce système.

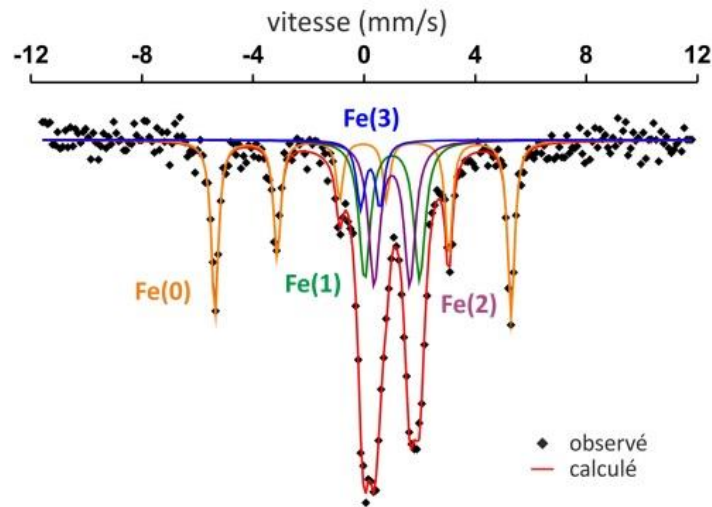


Figure III.5.17 : Spectre Mössbauer de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  réduit par ATG (deuxième réduction, Figure III.5.15).

Tableau III.5.8 : Paramètres hyperfins calculés ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Gamma$  : largeur,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  réduit par ATG (deuxième réduction, Figure III.5.15).

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (T)	$\Gamma$ (mm/s)	aire (%)
<b><math>\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4</math> réduit par ATG à <math>700^\circ\text{C}</math> (rampe <math>10^\circ\text{C}/\text{min}</math>)</b>						
Fe(1) / $\text{Fe}^{2+}$	0,998	1,98	-	-	0,49	31
Fe(2) / $\text{Fe}^{2+}$	0,45	1,28	-	-	0,48	31
Fe(3) / $\text{Fe}^{3+}$	0,213	0,69	-	-	0,37	8
Fe(0) / $\text{Fe}^0$	-0,030	-	0,002	33,1	0,30	30

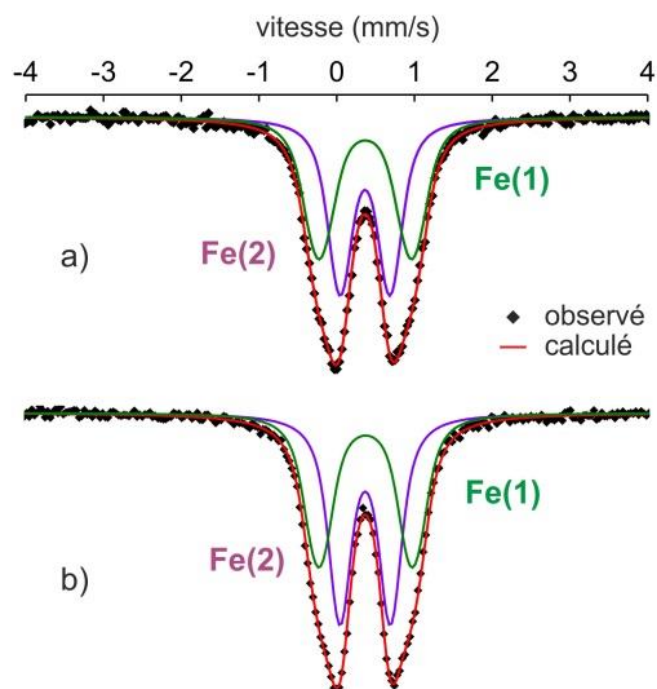


Figure III.5.18 : Spectres expérimentaux Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  (points) et calculés (lignes) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1.53}\text{Fe}_{0.47}\text{O}_4$  oxydé post synthèse et b) cyclé par ATG de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$  (rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Tableau III.5.9 : Paramètres hyperfins calculés ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $I$  : largeur,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire, Figure III.56) de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  oxydé post synthèse, de l'oxyde cyclé par ATG.

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (T)	$\Gamma$ (mm/s)	aire (%)
<b>a) <math>\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4</math> oxydé post synthèse</b>						
Fe(1) / $\text{Fe}^{3+}$	0,357	1,19	-	-	0,28	49
Fe(2) / $\text{Fe}^{3+}$	0,354	0,65	-	-	0,28	51
<b>b) <math>\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4</math> cyclé par ATG</b>						
Fe(1) / $\text{Fe}^{3+}$	0,361	1,21	-	-	0,28	47
Fe(2) / $\text{Fe}^{3+}$	0,356	0,65	-	-	0,28	53

Cependant, comme pour l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , la deuxième réduction s'effectue à plus haute température que la première ( $\Delta T \approx +50$  °C). La distribution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et l'environnement octaédrique après réoxydation n'ayant pas changé, cela signifie que ce décalage de température n'est pas lié à la distribution du fer et ni à la distorsion des sites du  $\text{Fe}^{3+}$ . Ainsi, la liaison Mn-O deviendrait donc plus covalente après ce cycle redox, puisqu'il est possible que certains atomes de  $\text{Ca}^{2+}$  soient ségrégés avec une distribution aléatoire des lacunes de  $\text{Ca}^{2+}$  autour des ions  $\text{Mn}^{4+/3+}$  à l'échelle locale. Cela pourrait expliquer un tel comportement. C'est pourquoi des cartographies EDX STEM (Scanning Transmission Electron Microscopie-Energie X-Ray) ont été effectuées dans le cas de cette composition au fer.

#### III.5.2.4 Analyse par microscopie électronique du composé $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ cyclé

Les échantillons pour les observations en microscopie électronique en transmission (MET) dans ses modes conventionnels, haute résolution (MEHR) et analyse chimique (STEM-EDX), sont préparés en mettant en suspension quelques milligrammes de poudre dans de l'éthanol. Cette solution est ensuite plongée dans une cuve à ultrasons afin de désagglomérer les entités constitutives de cette poudre. Quelques gouttes de ce mélange sont alors déposées sur une grille en cuivre de 3mm de diamètre recouverte d'une membrane de carbone qui, par capillarité, retient les particules du matériau à observer. Les grilles sont enfin séchées 15 minutes à l'air.

Les diverses caractérisations en MET sont effectuées à l'aide d'un microscope JEOL 2200 FS équipé d'un canon à émission de champ travaillant à 200 kV pour une résolution ponctuelle de 0,23 nm. Les clichés de MET Haute Résolution sont enregistrés à l'aide d'une caméra GATAN Ultrascan CCD 2k x 2k et les traitements post-observation réalisés grâce au logiciel Digital Micrograph<sup>®</sup>. Les spectres ainsi que les cartographies EDX ont été acquis sur ce même appareil par l'intermédiaire d'un détecteur JEOL. La microscopie en mode STEM-EDX permet d'établir les cartographies élémentaires des éléments chimiques composant la zone étudiée. En ayant accès à la répartition cationique au sein du composé, il est possible de vérifier l'homogénéité ou l'hétérogénéité de leur répartition

Afin d'être représentatifs de la globalité du matériau étudié, nous avons multiplié les observations sur plusieurs échantillons et plusieurs zones d'un même échantillon. Nous ne montrerons dans ce manuscrit, par soucis de concision, que les images les plus représentatives de nos expériences.

Avant d'aborder le composé cyclé, le composé oxydé post synthèse et le composé réduit par ATG ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%),  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ont été analysés. Nous ne livrerons cependant pas ici d'analyse quantitative de la composition chimique des différents composés mais nous bornerons à décrire des évolutions qualitatives. En effet, lors de l'enregistrement des spectres et des cartographies EDX il nous est impossible de déconvoluer les raies  $\text{K}\alpha$  du manganèse et  $\text{K}\beta$  du fer, ce qui, compte tenu du caractère semi-quantitatif de l'analyse EDX pourrait apporter un biais non négligeable aux valeurs déduites.

Nous pouvons ainsi regarder de façon qualitative l'évolution de la répartition cationique du composé oxydé post synthèse, du composé réduit et enfin du composé cyclé obtenu après recuit oxydant en four du composé réduit par ATG. Ce composé cyclé a été caractérisé au préalable par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  et par DRX et donne les mêmes résultats que le composé oxydé avec une répartition du fer dans les deux sites  $\text{Fe}(1)$  et  $\text{Fe}(2)$  de 50 :50.

Le composé oxydé se présente sous la forme de petits agglomérats de particules plutôt de forme anisotrope et de l'ordre d'une à quelques centaines de nanomètres de long. La superposition des trois cartographies élémentaires du calcium, du manganèse et du fer (respectivement bleu, vert et rouge) donne lieu à la Figure III.5.19 dont l'homogénéité de teinte traduit l'homogénéité chimique du composé à l'échelle de la particule voire des assemblées de particules.

Les mêmes analyses ont été conduites sur le composé réduit (Figure III.5.20) de formule  $\text{Ca}_{0,27}\text{Mn}_{0,60}\text{Fe}^{2+}_{0,13}\text{O} + 0,05 \text{ Fe}$ , issue des mesures d'ATG et des calculs à partir de la spectroscopie Mössbauer (Cf. paragraphe III.5.1.2). Les particules sont dans ce cas beaucoup plus agglomérées (ce qui peut expliquer le retard de la seconde réduction en ATG) et ont perdu leur caractère anisotrope. Leur taille moyenne semble également avoir augmenté en lien direct avec les traitements thermiques subis par ce composé comme l'avaient relevé Calbet *et al.* [48] et Poeppelmeier *et al.* [47] lors de la réduction de la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$  et de la phase de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$   $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . En comparaison avec la cartographie du composé oxydé (Figure III.5.19), il semblerait que pour la composition réduite un léger déficit de calcium soit noté au profit du fer. Des particules enrichies en fer voire seulement constituées de fer sont présentes (zones rouges) et peuvent s'apparenter au fer métallique identifié par DRX et par spectroscopie Mössbauer. Ces particules de  $\text{Fe}^0$  semblent présenter un réel contact avec le reste des particules oxydées l'entourant. Nous ne pouvons cependant pas encore parler d'épitaxie entre les particules, les études de MET haute résolution nécessaires à la justification de cette hypothèse étant rendues très difficiles voire impossible à cause des épaisseurs trop importantes liées au frittage des particules.

Enfin, si la morphologie et l'état d'agglomération des particules du composé cyclé (Figure III.5.21) ne semblent pas avoir évolué par rapport au composé réduit, il n'en va pas de même de la répartition des espèces chimiques. La cartographie trois couleurs (Ca, Mn et Fe) du composé cyclé montre en effet un retour à une certaine homogénéité au sein des particules constitutive des agglomérats, la composition finale ne pouvant toujours pas être formulée pour les raisons précédemment explicitées. Néanmoins, des microstructures composées uniquement de calcium et d'oxygène peuvent être mises en évidence au niveau des joints de grains entre les particules d'oxyde. La non-détection de ces zones par diffraction des rayons X pourrait s'expliquer par une microstructure très fine qui semble être mise en évidence sur les images de STEM.



Ces amas de calcium pourraient provenir du taux de calcium visé en amont de la synthèse pour synthétiser des oxydes purs de type  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  au lieu de  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  composition visée au départ mais qui présentait une impureté de type Bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Cela laisserait à penser qu'après cyclage, le composé tendrait vers une formule  $\text{Ca}_{0,7-\delta}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  avec une seconde phase au calcium très minoritaire. Les compositions synthétisées de formule  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  présentant une impureté de type Bixbyite ont cependant été cyclées mais ne permettent pas d'obtenir des compositions pures à l'échelle des rayons X. Ainsi, comme nous l'avons vu aucune trace d'oxyde de calcium n'est présente (Figure III.5.16, DRX en bleu) à l'échelle des rayons X. En addition à la microstructure très fine pour ces particules de  $\text{Ca}^{2+}$  la quantité trop faible pourrait expliquer la non détection aux rayons X de cette zone riche en  $\text{Ca}^{2+}$ . En corrélation avec les mesures d'ATG, nous pouvons conclure que le décalage de la seconde réduction vers les hautes températures pourrait provenir d'une part de l'évolution de la morphologie et l'état d'agglomération entre le composé oxydé et cyclé mais aussi de ces agrégats de calcium comme nous l'avons suggéré. En effet, si la composition du composé de départ  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  évolue vers  $\text{Ca}_{0,7-\delta}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ , il est normal d'observer un décalage de température entre la première et la seconde réduction.

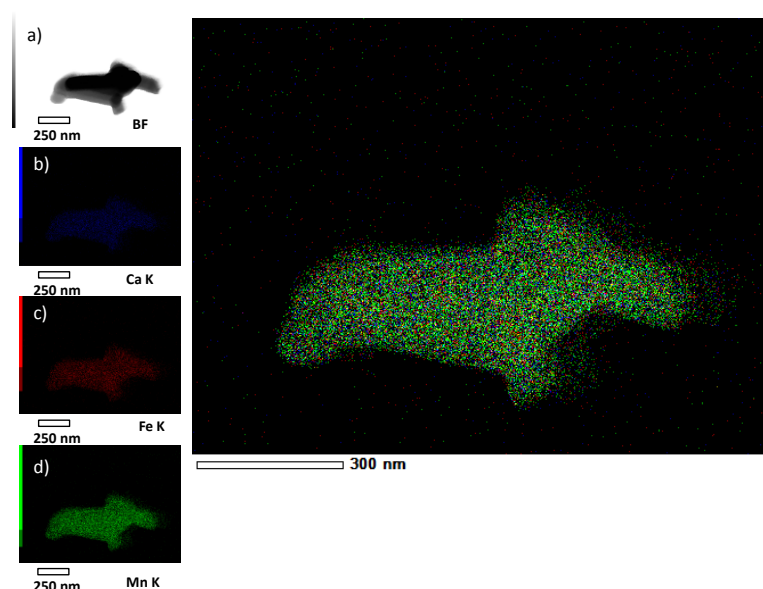


Figure III.5.19: Micrographie STEM en champ clair du composé oxydé  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  (a) et cartographies élémentaires (STEM-EDX) du calcium, du fer et du manganèse (b, c et d respectivement). Image « 3 couleurs » issue de la superposition des trois cartographies élémentaires illustrant l'homogénéité chimique du composé.

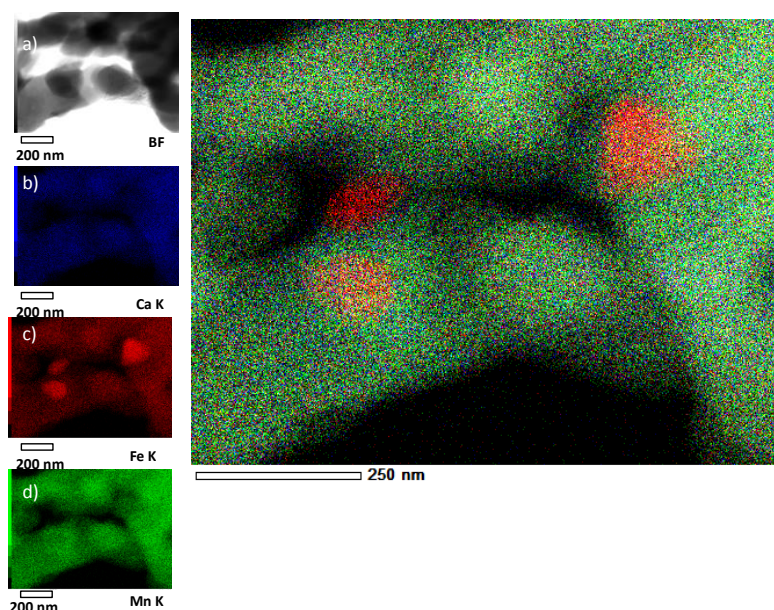


Figure III.5.20: Micrographie STEM en champ clair du composé réduit  $\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.13}\text{O} + 0.05\text{Fe}^0$  (a) et cartographies élémentaires (STEM-EDX) du calcium, du fer et du manganèse (b, c et d respectivement). Image « 3 couleurs » issue de la superposition des trois cartographies élémentaires illustrant l'hétérogénéité chimique de la composition avec la démixtion partielle du fer.

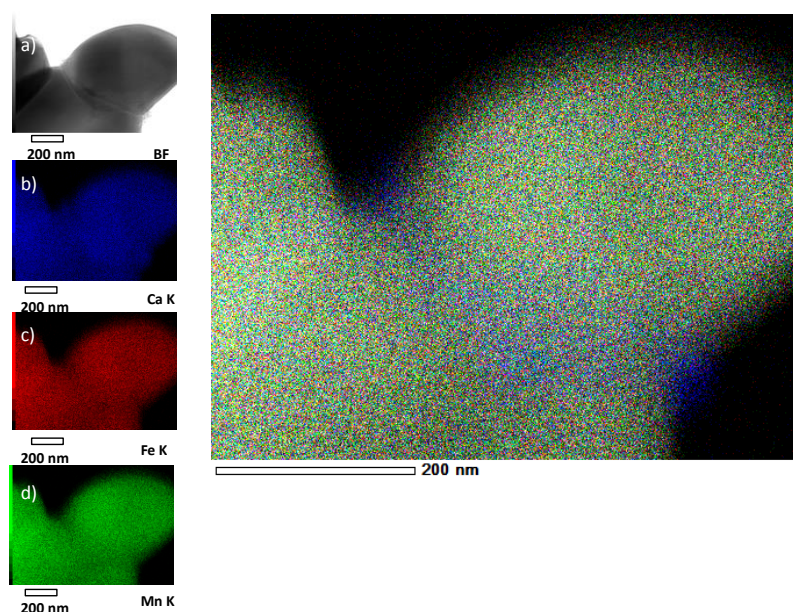


Figure III.5.21: Micrographie STEM en champ clair du composé produit cyclé  $\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1.53}\text{Fe}_{0.47}\text{O}_4$  (a) et cartographies élémentaires (STEM-EDX) du calcium, du fer et du manganèse (b, c et d respectivement). Image « 3 couleurs » issue de la superposition des trois cartographies élémentaires illustrant l'hétérogénéité chimique de la composition avec la démixtion partielle du calcium.

Le challenge d'aujourd'hui pour abaisser les températures de réductibilité et augmenter le taux de  $\text{Mn}^{4+}$  serait de substituer un cation divalent de petite taille au  $\text{Mn}^{4+}$ . Le magnésium pourrait être un candidat potentiel avec un rapport  $\chi/r = 1,81$  permettant de diminuer l'iono-covalence de la liaison Mn-O par effet antagoniste et donc de déplacer la réduction du manganèse à plus basse température. Toutefois, compte tenu de sa taille et de son caractère assez électropositif, il pourrait avoir tendance à se substituer au calcium et non pas au manganèse ou former alors la phase spinelle

très stable  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ . Seule la synthèse par la voie d'autocombustion d'un tel composé substitué nous permettra de conclure.

### III.6 Conclusion

L'étude du composé  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  ( $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) et de ses dérivés substitués de formules  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $0,4$ ) et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) obtenus par auto combustion en voie aqueuse (GNP) a révélé des évolutions structurales particulièrement intéressantes et les propriétés redox ont été modulées.

D'un point de vue structural, la substitution des ions  $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{3+/4+}$  dans la structure 3D à « tunnel » de formule  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (G.E: P21 / a) a permis de stabiliser des composés cristallisant dans une maille de plus haute symétrie de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ <sup>[5]</sup> (G.E : *Pnma*). Les ions  $\text{Al}^{3+}$  se substituent au  $\text{Mn}^{3+}$  ce qui permet alors d'augmenter le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  à taux de  $\text{Mn}^{4+}$  constant par formule chimique. La structure est alors décrite avec deux positions atomiques Mn(1) ( $x, \frac{1}{4}, z$ ) et M(2) ( $\text{M}=\text{Mn}/\text{Al}$ ) ( $x, \frac{1}{4}, z$ ). Le premier site Mn(1) est fortement anisotrope avec un environnement octaédrique disposant de deux distances longues Mn(1)-O selon l'axe apical et quatre distances Mn(1)-O plus courtes dans le plan équatorial. Ce premier site correspond à l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) Jahn Teller<sup>[49]</sup>. Lorsque  $x=0,4$ , l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  est partiellement stabilisé dans ce site Mn(1). Le second site M(2) est moins volumineux et plus isotrope et il est partiellement occupé par les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . Les paramètres de maille de la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  diminuent fortement avec le taux d'aluminium et tendent vers une valeur asymptotique autour de  $x = 0,4$ . Enfin, la limite de solubilité est atteinte entre  $0,4 \leq x < 0,47$ . Les propriétés magnétiques suivent cette distribution de valence du manganèse et montrent la diminution progressive des interactions antiferromagnétiques  $\text{Mn}^{3+}(1)\text{-O-Mn}^{3+}(2)$  entre deux doubles chaînes rutile en fonction du taux d'aluminium.

La solution solide de type  $\text{Ca}_{1-\delta}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  où les différentes compositions cristallisent dans un réseau orthorhombique de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  a déjà été étudiée dans la littérature<sup>[4]</sup>. Les auteurs ont rapporté que la concentration de lacunes de  $\text{Ca}^{2+}$  avoisine  $\delta \approx 0,25$  quand  $x > 1$ , ce qui nous permet de nous positionner avec une plus grande concentration de lacunes de  $\text{Ca}^{2+}$  associée à une plus forte valence du manganèse. Ainsi, la solution solide de formule  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0,6$ ) a donc été étudiée pour la première fois. Pour de faibles concentrations en fer ( $0,14 \leq x < 0,33$ ) les composés cristallisent dans une maille monoclinique avec 6 positions atomiques différentes pour les métaux de transition. Pour  $x \geq 0,33$  la maille est de symétrie orthorhombique. Sur la base des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer, deux environnements octaédriques ont été identifiés pour le fer. Le premier site M(1) est très distordu associé aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  (ions Jahn Teller) et aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  alors que le second est plus régulier préférentiellement associé aux ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec tout de même 30% de  $\text{Mn}^{3+}$ . Cependant, à faible taux de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $x < 0,33$ ) lorsque la maille est monoclinique les ions  $\text{Fe}^{3+}$  se localisent plutôt dans le site le plus régulier M(2). Au-delà les ions  $\text{Fe}^{3+}$  se répartissent dans les deux sites avec une proportion équivalente. En outre, plus le taux de  $\text{Mn}^{3+}$  (déduit des calculs Mössbauer prenant en compte la distribution du  $\text{Fe}^{3+}$  dans les deux sites) est important dans le site M(1), plus la distorsion des octaèdres de  $\text{Fe}^{3+}$  représentée par l'éclatement quadrupolaire est grande. La diminution du taux d'ions Jahn Teller  $\text{Mn}^{3+}$  induite par la substitution du  $\text{Fe}^{3+}$  à ces derniers permet de diminuer la distorsion monoclinique et donc de stabiliser des compositions dans une maille orthorhombique lorsque  $x \geq 0,33$ . Notons que la stabilité thermique a pu être améliorée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  pour la composition  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  montrant ainsi la plus forte covalence des liaisons Mn-O.

Les propriétés redox des oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ ) et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  ont été comparées à l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Deux étapes de réduction ont été identifiées. La réduction des phases substituées se produit à des températures supérieures par rapport à l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ce qui traduit l'augmentation de la covalence de la liaison Mn-O avec la substitution à l' $\text{Al}^{3+}$  et au  $\text{Fe}^{3+}$ . Les phases réduites cristallisent dans une solution solide parfaite stabilisant les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans le cas de la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ ) et avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans le cas de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ . Notons que du  $\text{Fe}^0$  est présent dans certaines conditions de réduction.

Les cyclages redox ont mis en évidence la cyclabilité de ces matériaux où le passage d'une maille cubique compacte de type NaCl (composés réduit) à un réseau 3D où l'enchaînement des octaèdres  $\text{MO}_6$  avec ( $\text{M}=\text{Mn}$  ou  $\text{Mn/Al}$  ou  $\text{Mn/Fe}$ ) se fait à la fois par les arêtes et les sommets (phases oxydées). Le cyclage est complètement réversible. La réoxydation à l'air du composé réduit  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  a été suivie par diffraction des rayons X *in situ* et a révélé le passage par des phases amorphes de 550°C à 850°C avant la réoxydation totale de ce dernier. La très bonne cyclabilité du système  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{1,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_4$  devrait être associée à la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$  qui se substituent au  $\text{Mn}^{3+}$  dans le même site après réoxydation, jouant ainsi le rôle de pilier du réseau à tunnels où les interactions ferromagnétiques Mn-O-Mn impliquant deux doubles chaînes rutile peuvent facilement se développer. Le système  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  montre également une forte capacité de stockage d'oxygène où tous les métaux de transitions se réduisent et se réoxydent durant plusieurs cycles redox. Egalement, la présence de deux sites de  $\text{Fe}^{2+}$  différents avec la même distribution et la même distorsion octaédrique dans la phase réduite et la phase oxydée pour le  $\text{Fe}^{3+}$  illustre l'histoire thermique de ces matériaux où une transformation topotactique se produirait mettant en jeu une organisation locale.

### Références

- [1] H. Horowitz, J. . Longo, *Material Research Bulletin* **1978**, 13, 1359–1369.
- [2] B. White, J. Souza, C. Chiorescu, J. Neumeier, J. Cohn, *Physical Review B* **2009**, 79, 104427.
- [3] J. Hadermann, A. M. Abakumov, L. J. Gillie, C. Martin, M. Hervieu, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 5530–5536.
- [4] T. Yang, M. Croft, A. Ignatov, I. Nowik, R. Cong, M. Greenblatt, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 5876–5886.
- [5] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallographica* **1957**, 10, 332–337.
- [6] R. Epherre, “Perovskites de Manganèse Nanométriques: Vers Des Application Biomédicales,” Thèse de l’Université de Bordeaux I, **2010**.
- [7] R. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, G. Goglio, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 4393.
- [8] L. Chick, L. Pederson, G. . Maupin, J. . Bates, L. Thomas, G. J. Exarhos, *Materials Letters* **1990**, 10, 6–12.
- [9] R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, A. K. Tyagi, *Material Research Bulletin* **2001**, 36, 2711–2721.
- [10] J. C. Toniolo, M. D. Lima, a. S. Takimi, C. P. Bergmann, *Materials Research Bulletin* **2005**, 40, 561–571.
- [11] W. Wen, J.-M. Wu, *Royal Society Advances* **2014**, 4, 58090–58100.
- [12] W. Kao, T. County, T. Lin, *Brevet US20110130267*, **2011**.
- [13] T. Pine, X. Lu, D. R. Mumm, G. S. Samuelsen, J. Brouwer, *Journal of the American Ceramic Society* **2007**, 90, 3735–3710.
- [14] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catalysis Today* **2003**, 83, 199–211.
- [15] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2008**, 12, 44–50.
- [16] R. D. Purohit, S. Saha, A. K. Tyagi, *Journal of Nuclear Materials* **2001**, 288, 7–10.
- [17] H. Palneedi, V. Mangam, S. Das, K. Das, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, 9912–9918.
- [18] J. C. Toniolo, M. D. Lima, A. S. Takimi, C. P. Bergmann, *Materials Research Bulletin* **2005**, 40, 561–571.
- [19] R. Peng, X. Fan, Z. Jiang, C. Xia, *Fuel Cells* **2006**, 6, 455–459.

- [20] S. R. Jain, K. C. Adiga, *Combustion and Flame* **1981**, 40, 71–79.
- [21] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, M. V. Antisari, V. Spasojevic, *Scripta Materialia* **2008**, 59, 35–38.
- [22] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, Z. Jaglicic, N. Cvjeticanin, V. Spasojevic, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 494, 52–57.
- [23] D. H. Prasad, H.-Y. Jung, H.-G. Jung, B.-K. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, *Materials Letters* **2008**, 62, 587–590.
- [24] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751–767.
- [25] N. Barrier, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 386.
- [26] I. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallographica Section B Crystal Structure Communications* **1985**, 244–247.
- [27] S. E. Shirsath, R. H. Kadam, S. T. Alone, A. S. Gaikwad, A. P. Birajdar, S. E. Shirsath, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, 13, 1–7.
- [28] T. Motohashi, Y. Hirano, Y. Masubuchi, K. Oshima, T. Setoyama, S. Kikkawa, *chemistry of material* **2013**, 25, 372–377.
- [29] T. Yamanaka, A. Uchida, Y. Nakamoto, *American Mineralogist* **2008**, 93, 1874–1881.
- [30] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, B. Yelon, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 79, 71–79.
- [31] H. Yamaguchi, *Physical Review B* **1998**, 58, 8–11.
- [32] S. Ishiwata, J. W. G. Bos, Q. Huang, R. J. Cava, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, 18, 3745–3752.
- [33] W. . S. Glaunsinger, H. . Horowitz, J. . Longo, A. Chang, *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, 35, 187–191.
- [34] P. . Anil Kumar, P. . Joy, S. . Date, *Journal of Physics Condensed Matter* **1998**, 10, L269–275.
- [35] O. Toulemonde, I. Skovsen, F. Mesguich, E. Gaudin, *Solid State Sciences* **2008**, 10, 476–480.
- [36] Q. Liu, D. Sallagoity, M. Josse, O. Toulemonde, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 7853–7861.
- [37] J. E. Greedan, N. P. Raju, I. J. Davidson, *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, 128, 209–214.
- [38] M. F. Fukuzawa, D. O. Otsuki, T. M. Izokawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **2013**, 82, 1–5.
- [39] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solid* **1959**, 10, 87–98.

- [40] J. Huebner, *The american Mineralogist* **1969**, 54.
- [41] H. S. Horowitz, J. M. Longo, *Brevet US4101716*, **1978**.
- [42] J. Chen, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 699–728.
- [43] X. Han, T. Zhang, J. Du, F. Cheng, J. Chen, *Chemical Science* **2013**, 4, 368–376.
- [44] S. M. Schimming, G. S. Foo, O. D. LaMont, A. K. Rogers, M. M. Yung, A. D. D'Amico, C. Sievers, *Journal of Catalysis* **2015**, 329, 335–347.
- [45] L. Francke, E. Durand, A. Demourgues, A. Vimont, M. Daturi, A. Tressaud, *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 2330.
- [46] A. Varela, S. de Dios, M. Parras, M. Hernando, M. T. Fernández-Díaz, A. R. Landa-Cánovas, J. M. González-Calbet, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 8660–8668.
- [47] A. Reller, H. R. Oswald, *Thermochimica Acta* **1985**, 83, 121–124.
- [48] A. Varela, S. de Dios, M. Parras, M. Hernando, M. T. Fernández-Díaz, A. R. Landa-Cánovas, J. M. González-Calbet, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 8660–8668.
- [49] H. Jahn, E. Teller, *Proceedings of The Royal Society of London* **1937**, 161, 220–235.





## ***Conclusion générale et perspectives***



Le principal objectif de cette thèse était d'explorer de nouveaux systèmes d'oxydes exempts de terre rare, possédant des propriétés redox compétitives à celles rapportées pour la cérine ( $\text{CeO}_2$ ) utilisée aujourd'hui dans les pots catalytiques. Ce travail de thèse relate les résultats d'une étude exploratoire sur ce sujet qui a été menée à l'ICMCB. L'analyse de la littérature nous a tout d'abord permis de justifier le choix pertinent des oxydes à base de manganèse, où le métal de transition possède la capacité de se réduire à des températures inférieures à celles de la cérine. De plus, le nombre d'oxygènes échangés par manganèse <sup>[1]</sup> lors de la réduction du dioxyde de manganèse ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2$ ) <sup>[2]</sup> en comparaison à la cérine est largement supérieur (1 oxygène échangé par Mn). Cependant la réoxydation du composé réduit  $\text{Mn}^{2+}\text{O}$  ne permet pas de stabiliser 100% de  $\text{Mn}^{4+}$ . Ainsi, compte tenu des très nombreuses études déjà effectuées sur ces matériaux et de la difficulté à stabiliser  $\text{Mn}^{4+}$  à haute température dans ces oxydes binaires (à  $T \geq 500^\circ\text{C}$  à l'air), nous nous sommes tournés vers des oxydes ternaires. Nous avons relevé que la structure cristalline, la valence du manganèse à l'état oxydé, la surface spécifique, la morphologie des oxydes et enfin les conditions expérimentales (pour l'évaluation des cycles de réduction-réoxydation) ont une influence sur les températures de réduction. En raison du grand nombre de paramètres impactant ces propriétés, durant nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'influence des conditions expérimentales pour mesurer les propriétés redox et nous avons corrélé, les compositions chimiques, les structures des oxydes et leur dimensionnalité aux propriétés redox.

Ainsi, l'étude du diagramme de phase Ca-Mn-O réalisé par Horowitz *et al.* <sup>[3]</sup> a montré que l'association du calcium au manganèse permettait de stabiliser les hauts degrés d'oxydation du manganèse à plus haute température, associés à des structures plus originales. Notre intérêt s'est porté sur les composés stabilisant le maximum d'espèces réductibles, soit, ceux issus du diagramme de phase avec un ratio Mn/Ca supérieur à 1. Horowitz *et al.* <sup>[3]</sup> ont montré que, quelles que soient les compositions, les structures et leur dimensionnalité ou encore la valence du manganèse en phase oxydée, tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et/ou  $\text{Mn}^{4+}$  dans les oxydes issus du diagramme de phase Ca-Mn-O se réduisent en  $\text{Mn}^{2+}$  (sous  $\text{He}/\text{H}_2$  (10%) à  $1000^\circ\text{C}$ ). Les composés réduits cristallisent dans une solution solide, de type NaCl, de formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ .

Le second chapitre a fait l'objet de la caractérisation structurale de l'oxyde bidimensionnel  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  synthétisé par voie citrate-nitrate. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux pour mesurer les propriétés redox a montré que plus la rampe de température est importante plus les températures de réduction sont élevées, mettant de ce fait en exergue un effet cinétique. Avec une rampe de température lente, le composé se réduit de  $350^\circ\text{C}$  à  $510^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%), une rampe plus rapide accroît ces températures d'environ  $100^\circ\text{C}$ . La réduction de ce composé est associée à deux étapes. La première étape consiste en la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  et la seconde étape est associée à la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . Par la suite, afin de moduler la covalence de la liaison Mn-O, des ions divalents de tailles variables ont été substitués au  $\text{Ca}^{2+}$ . Les différents oxydes de formule  $\text{Ca}_{2-x}\text{A}_x\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{A}=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ ) sont isostructuraux au composé non substitué. D'un point de vue des propriétés redox, les compositions substituées avec un cation de taille inférieure au  $\text{Ca}^{2+}$  (le  $\text{Mg}^{2+}$  et le  $\text{Zn}^{2+}$ ) se réduisent à des températures sensiblement plus basses que celles de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  tandis que la composition  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Mn}_3\text{O}_8$  se réduit à des températures légèrement supérieures par rapport à l'oxyde non-substitué. Ces variations s'expliquent par le concept de la liaison antagoniste qui permet de moduler la ionicité de la liaison Mn-O par la substitution de cations d'électronégativités et de rayons ioniques différents sur le site du calcium. Les composés réduits

cristallisent également dans une maille cubique de type NaCl, malgré la substitution de nouveaux cations divalents de tailles très différentes. Les cyclages redox ont mis en évidence la cyclabilité de ces matériaux substitués ou non, où le passage d'une maille cubique compacte de type NaCl (composés réduits) à un réseau 2D est complètement réversible. Les étapes de réoxydation pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  observées par diffraction des rayons X *in situ* ont mis en évidence la réoxydation totale du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$  avec la stabilisation de composés amorphes à partir de 450°C et ce jusqu'à la réoxydation complète du matériau aux abords de 700°C. Ces compositions intermédiaires n'ont pas pu être isolées sous formes cristallisées. C'est pourquoi, nous avons voulu tenter de les stabiliser *via* la substitution d'un ion trivalent au manganèse. Les composés substitués à l' $\text{Al}^{3+}$  cristallisent dans une maille monoclinique isostructurale de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les ions manganèse au sein de ces nouvelles compositions sont tétravalents. La substitution des ions  $\text{Al}^{3+}$  au  $\text{Mn}^{4+}$  probablement assistée par l'incorporation dans l'espace inter-feuillet d'espèces moléculaires telles que de l'eau et des ions carbonates engendre la formation d'octaèdres plus réguliers dans le feuillet  $[\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2]^-$ . La structure moyenne de  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  est conservée et les matériaux issus de la substitution s'accommodent probablement de la sous-stœchiométrie anionique apparente par une modulation de la connectivité des octaèdres *via* la formation de défauts ponctuels et/ou étendus de façon à conserver un réseau compact d'oxygène stabilisant des ions  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) et  $\text{Al}^{3+}$  en coordinence octaédrique. Il y a donc localement, dans le feuillet un bloc compact de type NaCl dans l'environnement immédiat du défaut. La première réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  au sein de ces nouvelles compositions s'effectue à plus haute température que celle de l'oxyde non-substitué montrant ainsi l'augmentation de la covalence de liaison Mn-O. En revanche la seconde réduction (lors des cyclages) apparaît à très basse température, en partie en raison d'une perturbation de l'organisation cationique dans le feuillet au premier cyclage. Enfin, la surface spécifique du composé substitué à l'aluminium avec un ratio Mn/Al égal à 2 est de  $41\text{m}^2/\text{g}$  contre  $26\text{m}^2/\text{g}$  pour l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , ce qui pourrait montrer la capacité de l' $\text{Al}^{3+}$  à limiter le frittage des particules et à favoriser leur désagglomération<sup>[4]</sup>.

Par la suite, nous avons étudié l'oxyde tridimensionnel  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  obtenu par autocombustion (GNP), possédant une meilleure stabilité thermique (composition/structure) que le composé lamellaire ( $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ). Afin d'accroître la valence du manganèse et donc le ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}$  dans la structure à tunnel de composition  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{3,33+}$ ) et de moduler la covalence de la liaison Mn-O, dans ce cas, la substitution d'ions trivalents au manganèse (parce qu'elle permet d'abaisser le taux d'ions Jahn Teller  $\text{Mn}^{3+}$ ) s'est avérée adéquate. L'étude des composés  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $0,4$ ) et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0,07 \leq x \leq 0,6$ ) a révélé des évolutions structurales vers une maille plus symétrique de type  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (G.E : Pnma)<sup>[5]</sup>, (rappelons que pour  $0,07 \leq x \leq 0,14$ , la maille est toujours monoclinique). Les oxydes  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ ) et  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  se réduisent à plus haute température que l'oxyde non substitué  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  où la réduction est associée à deux étapes quelle que soit la composition chimique. Le décalage de la réduction vers les hautes températures pour les composés substitués traduit l'augmentation de la covalence de la liaison Mn-O, confirmée pour la composition  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  qui est alors stable jusqu'à au moins 1000°C à l'air. Les phases réduites cristallisent dans une solution solide stabilisant les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans le cas de la solution solide  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x=0,2$  et  $x=0,4$ ) et avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans le cas de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$ . Rappelons que du  $\text{Fe}^0$  est présent dans certaines conditions de réduction. Les cyclages redox ont mis en évidence que le passage d'une maille cubique compacte de type NaCl (composés réduits) à un réseau 3D (où l'enchaînement des octaèdres M-O<sub>6</sub> avec (M=Mn ou Mn/Al ou

Mn/Fe) se fait à la fois par les arêtes et les sommets) est complètement réversible. La réoxydation à l'air du composé réduit  $\text{Ca}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}$  suivie par diffraction des rayons X *in situ* a révélé le passage par des phases amorphes entre 550°C et 850°C avant la réoxydation totale de ce dernier, comme remarqué lors de la réoxydation du composé  $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}$ . Lors de la réoxydation des compositions substituées au fer, le  $\text{Fe}^\circ$  présent dans les compositions réduites n'est pas observé dans une phase secondaire dans les compositions réoxydées d'après les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer. Les caractérisations par microscopie électronique ont confirmé cette analyse.

Pour une même valence ( $\text{Mn}^{4+}$ ), la comparaison de la réductibilité entre la pérovskite  $\text{CaMnO}_3$  et l'oxyde lamellaire  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , nous a permis de montrer que la réduction d'une structure pérovskite où les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont connectés par les sommets, nécessitait moins d'énergie pour déstocker de l'oxygène en comparaison de celle d'une structure lamellaire où les octaèdres sont connectés par les arêtes. En effet, la réduction de la pérovskite démarre 200°C plus tôt et se termine 40°C plus tôt que celle de l'oxyde  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Les deux étapes de réduction observées pour ces deux composés sont associées dans un premier temps à la réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ , puis dans un second temps à la réduction des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . La comparaison des propriétés de réductibilité entre les deux oxydes tridimensionnels  $\text{CaMn}^{3,33+}_3\text{O}_6$  (présenté au chapitre 3) et  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (présenté dans le chapitre 1) a montré que la réduction de l'oxyde à 100% de  $\text{Mn}^{3+}$  s'amorce 200°C plus tard et se termine 80°C plus tard que celle de l'oxyde à valence mixte. Ce décalage de température s'explique bien sûr d'une part par la présence d'une valence mixte et de  $\text{Mn}^{4+}$  pour le premier composé mais aussi par la connectivité de ces réseaux à tunnels hexagonaux, où dans un cas ( $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ ), les doubles chaînes rutilles sont connectées par les sommets et dans l'autre cas ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ), les doubles chaînes rutilles sont connectées à la fois par les arêtes et les sommets pour l'oxyde  $\text{CaMn}^{3+}_2\text{O}_4$ .

Par ailleurs, la synthèse par autocombustion avec les substitutions du  $\text{Sr}^{2+}$  au  $\text{Ca}^{2+}$  au sein de la matrice  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ainsi que les caractérisations ont permis de mettre en évidence une solution solide de formule  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,7\pm\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) non présentée dans cette thèse. Une analyse partielle par diffraction électronique a montré le caractère incommensurable de ces phases dont la modulation serait due d'après la littérature sur l'oxyde  $\text{SrMn}_3\text{O}_6$  [6] à l'occupation variable des ions alcalino-terreux dans deux sites différents, associée dès lors à un ordre des lacunes des ions  $\text{Sr}^{2+}$ . Les propriétés redox de la composition  $(\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})_{0,7\pm\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ont été comparées à celles de  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La réduction s'effectue à plus haute température par rapport à l'oxyde simple  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  signature d'une liaison Mn-O plus covalente, confirmée par la stabilité thermique de l'oxyde  $(\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})_{0,7\pm\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$  qui est bien supérieure à celle de l'oxyde  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (1000°C contre 850°C pour  $\text{Ca}_{0,66}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ).

Nous avons mis en évidence l'influence des compositions et des structures ainsi que de la dimensionnalité sur les propriétés redox. Comme mentionné dans le chapitre 1, ces propriétés redox dépendent de nombreux paramètres. Ainsi, l'influence de la morphologie et de la surface spécifique des manganites de calcium sur les relations (micro)structures/propriétés pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie. Le contrôle de la morphologie est en effet devenu un des challenges les plus recherchés de ces dernières années dans l'optimisation des propriétés [7,8] ou tout simplement dans le design de particules [9],[10]. Il serait intéressant de se focaliser sur une seule composition, substituée

ou non et d'optimiser les protocoles de synthèse afin d'obtenir une morphologie et une surface spécifique modulées et contrôlées <sup>[11]</sup>.

La limitation de la stabilité thermique associée à une faible surface spécifique inhérente aux manganites à valence mixte limite ainsi le développement de ces compositions en tant que tampons d'oxygènes pour la catalyse trois voies. La solution serait de créer des matériaux nano-composites avec un cœur d'oxydes ternaires de manganèse et une écorce poreuse, non frittée en température et pouvant subir la dilatation thermique du matériau de cœur. Les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou des phases de type spinelle contenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  pourraient être adéquats.

Des nombreuses caractérisations sont à entreprendre pour valider nos hypothèses concernant le comportement du matériau lamellaire substitué à l'aluminium. En particulier, il sera nécessaire de procéder à des affinements structuraux sur le matériau réoxydé en ATG (sans carbonatation ni réhydratation de cœur) afin de comprendre l'influence de la présence de l'aluminium sur la symétrisation des octaèdres à la substitution. De plus, des études par microscopie électronique en transmission à haute résolution et par diffraction de neutrons sur poudre seront indispensables pour valider l'hypothèse de la présence de défauts. Après avoir éliminé l'eau et les carbonates présents dans l'espace interfeuillet, ce réseau doit posséder une mobilité mixte anionique et cationique liée à ces défauts structuraux. On pourrait dès lors synthétiser par exemple les phases de formulation où le sodium serait partiellement substitué au  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions  $\text{Co}^{3+}$  (Bas spin) partiellement substitués au manganèse. De plus la présence d'ions  $\text{Co}^{3+}$  pourrait induire une conductivité électronique et permettre d'utiliser ces matériaux en tant qu'électrode positive pour les batteries au Na.

Enfin, le composé tridimensionnel de formulation  $\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{1,53}\text{Fe}_{0,47}\text{O}_4$  contenant du fer présente un comportement original lors de la réduction avec la formation de fer métallique et sa disparition lors de la réoxydation avec la restitution du réseau de départ. Ce phénomène avait été observé dans des perovskites  $\text{LaFeO}_3$  où le couple  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$  œuvrait en milieu oxydant puis réducteur <sup>[12]</sup>. Etant donné que le plus gros frein à toute application de ces systèmes est le frittage de ces matériaux à haute température. Encore une fois, la réalisation d'une écorce d'alumine ou de phase spinelle à base d' $\text{Al}^{3+}$  perméables aux oxygènes permettrait probablement de résoudre potentiellement ce problème. De plus, nous avons montré que nous pouvions moduler les températures de réduction en jouant sur la liaison antagoniste et ainsi notre choix se porterait sur des cations plus électropositifs que le fer ou l'aluminium produisant ainsi des liaisons plus ioniques. Si, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  peuvent se substituer au  $\text{Mn}^{3+}$  ils pourront contribuer d'une part à accroître l'ionicté de la liaison mais également le taux de  $\text{Mn}^{4+}$  compte tenu d'une valence plus faible que l'aluminium ou le fer trivalent. Néanmoins la difficulté pourrait résider dans l'occupation partielle du  $\text{Mg}^{2+}$  dans les sites des ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

### Références

- [1] Y. Chang, J. G. Mc Carty, *Catalysis Today* **1996**, *30*, 163–170.
- [2] L. Christel, A. Pierre, D. A. Marie, A. Rousset, *Thermochimica Acta* **1997**, *306*, 51–59.
- [3] H. . Horowitz, J. . Longo, *Material Research Bulletin* **1978**, *13*, 1359–1369.
- [4] S. E. Shirsath, R. H. Kadam, S. T. Alone, A. S. Gaikwad, A. P. Birajdar, S. E. Shirsath, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, *13*, 1–7.
- [5] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallographica* **1957**, *10*, 332–337.
- [6] L. J. Gillie, J. Hadermann, O. Pérez, C. Martin, M. Hervieu, E. Suard, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 3383–3391.
- [7] S. C. Pang, S. F. Chin, C. Y. Ling, *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1–7.
- [8] S. L. Suib, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1623.
- [9] H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, Z. Gu, *Nano Letters* **2008**, *8*, 2664–2668.
- [10] X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia, *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 1–7.
- [11] C.-H. Kuo, I. M. Mosa, A. S. Poyraz, S. Biswas, A. M. El-Sawy, W. Song, Z. Luo, S.-Y. Chen, J. F. Rusling, J. He, et al., *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1693–1699.
- [12] R. Zhang, a Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis* **2006**, *237*, 368–380.





## *Annexes*



## Annexe A

*Tableau récapitulatif des structures cristallines et propriétés redox des différents oxydes  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ . (\*R=tunnels rutile, H\*=tunnels hexagonaux et 8\*=tunnels à huit cotés.*

Composé	Voie de synthèse	$\Delta\text{O}$ du Mn	Cristallochimie	Structure Type	Connectivité Dimensionnalité	Propriétés redox	
						T°C réduction	T°C réoxydation
$\text{CaMnO}_3$	Decarbonatation sous air/150h/100 °C	4	Maille Orthorombique G,E: pnma a=5,279(1) Å ; b=7,448(1) Å ; c=5,624(1) Å ; V= 207,0(1) Å <sup>3</sup>	Perovskite	Sommets 3D	He/H <sub>2</sub> (10%) 300°C-650°C <sup>[87]</sup> N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (0,2/0,3 bar)) 400°C-600°C	O <sub>2</sub> 580-800°C
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	Decarbonatation sous O <sub>2</sub> /1h 700°C	4	Maille Monoclinique G,E : C2/m a=11,014(4) Å ; b=5,851(3) Å ; c=4,942(2) Å, $\beta$ =109,73(5) °, V=299,78(24) Å <sup>3</sup>	Lamellaire	arêtes 2D	He/H <sub>2</sub> (10%) 400-580°C	-
$\text{CaMn}_4\text{O}_8$	Decarbonatation sous 800°C/air/O <sub>2</sub>	3,5	Maille Orthorombique G,E: Pnma a=21,575(1) Å ; b=5,6474(2) Å ; c=9,2756(4) Å ; V=1130,16(8) Å <sup>3</sup>	Tunnel-dérivé rutile (R,H et 8)*	arêtes et sommets 3D	He/H <sub>2</sub> (10%) 250°C-550°C	-
$\text{CaMn}_3\text{O}_6$	Decarbonatation sous 800°C/air/O <sub>2</sub>	3,33	Maille Monoclinique G,E : P2 <sub>1</sub> /a a=10,6956(2) Å ; b=11,3242(2) Å ; c=8,4901(1) Å ; $\beta$ =122,384(1)° ; V=868,38(3) Å <sup>3</sup>	Tunnel-dérivé rutile (H)*	arêtes et sommets 3D	He/H <sub>2</sub> (10%) 400°C-700°C	-
$\text{CaMn}_2\text{O}_4$	GNP, recuit à 1000°C 12 heures à l'air	3	Maille Orthorombique G,E: Pbcm a=3,1492(6) Å ; b=9,98(2) Å ; c=9,66(2) Å ; V=303,6(1) Å <sup>3</sup>	Tunnel-dérivé rutile (H*)	arêtes et sommets 3D	Ar/H <sub>2</sub> (5%) 500-700°C	-

## Annexe B

### Protocoles de dosages des solutions des ions $Mn^{2+}$ et $Ca^{2+}$

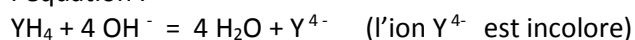
#### Préparation des solutions 1M à partir des sels de nitrate de $Mn^{2+}$ et $Ca^{2+}$

Les quantités de nitrate de manganèse tétrahydrate  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Sigma Aldrich 98%) ou de calcium tétrahydrate  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Sigma Aldrich 98%) adéquates pour préparer des solutions à une concentration cible d'environ 1M sont prélevées et solubilisées dans l'eau distillée.

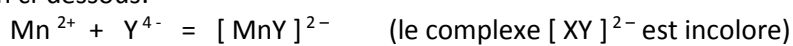
#### Titrages à l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) : Dosage par colorimétrie de la solution de $Mn^{2+}$

##### Principe :

En milieu assez basique ( $pH = 10$ ), l'EDTA, que l'on notera plus simplement  $YH_4$ , réagit selon l'équation :

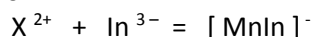


En présence de  $Mn^{2+}$  ( $X^{2+}$ ), on obtient les complexes  $[MnY]^{2-}$  très stables et incolores, selon l'équation ci-dessous:



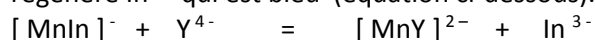
D'autre part le noir d'ériochrome T (N.E.T.) est bleu à  $pH = 10$ , noté  $In^{3-}$ .

En présence d'ions  $Mn^{2+}$ , il forme un autre complexe rose  $[MnIn]^-$  moins stable que les précédents, selon l'équation :



Par conséquent, à  $pH = 10$ , dans un mélange composé de très peu de NET et de  $Mn^{2+}$ , il se forme un complexe  $[MnIn]^-$  de couleur rose, on ajoute de l'EDTA qui forme un complexe plus stable et incolore  $[MnY]^{2-}$ .

A l'équivalence,  $Mn^{2+}$  a disparu, alors l'EDTA détruit le complexe  $[MnIn]^-$  (rose) peu stable, ce qui régénère  $In^{3-}$  qui est bleu (équation ci-dessous).



##### Protocole expérimental :

Sont prélevés 50mL de solution d'une solution fille 0,02 M en  $Mn^{2+}$  (diluée à partir de la solution mère 1M) à l'aide d'une pipette jaugée et versés dans un erlenmeyer de 250mL. Une pointe d'acide ascorbique est ajoutée afin de maintenir le degré d'oxydation du manganèse à +II. Le pH de la solution est ajusté à 10 avec environ 1mL de tampon ammoniacal 10M afin de garder l'espèce  $Y^{4-}$  (base conjuguée de l'EDTA) en solution. Enfin 2 gouttes de NET (Noir Eriochrome T), qui est l'indicateur coloré, sont versées dans la solution. Lors du virage la solution passe du rose au bleu (cf. Figure B.1).

##### Détermination de la concentration en $Mn^{2+}$ :

Au point équivalent, le nombre de moles de l'espèce dosée est égal au nombre de moles de l'espèce titrante.  $C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{eq}} = C_{\text{Mn}^{2+}} \times V_{\text{Mn}^{2+}}$ . La précision de ce dosage est d'environ 0,5 %.

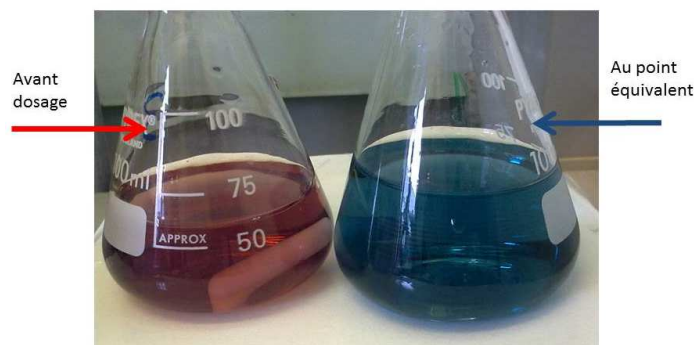


Figure B.1.: Evolution des couleurs durant le titrage du  $\text{Mn}^{2+}$  par l'EDTA.

#### Dosage par potentiométrie avec électrode sélective au $\text{Ca}^{2+}$ de la solution $\text{Ca}^{2+}$

Le dosage est réalisé avec un titrimètre équipée d'une burette automatique Metler Toledo. La méthode de titrage est réalisée grâce au guide d'instruction perfectION™ vendu avec l'électrode au  $\text{Ca}^{2+}$ , le principe du dosage repose sur un titrage potentiométrique classique du  $\text{Ca}^{2+}$  avec l'EDTA.

#### Protocole expérimental :

Sont prélevés 100mL d'une solution fille 0,005 M en  $\text{Ca}^{2+}$  (diluée à partir de la solution mère 1M) à l'aide d'une fiole jaugée et versés dans un bécher de 200ml. Le pH de la solution est ajusté à 10 avec environ 1mL de tampon ammoniacal 10M. La solution est placée sur le titrimètre (plateau adéquat) et sous agitation magnétique. L'électrode perfectION™ et la burette automatique contenant l'EDTA à 0,1M sont plongées dans le bécher contenant la solution à doser. Au moins trois titrages au point d'équivalence en utilisant une méthode de titrage Metler Toledo (enregistrée sur le titrimètre) sont réalisés jusqu'à l'obtention de résultats reproductifs. Le point d'équivalence du titrage correspond au point d'inflexion sur la courbe (Cf.

Figure .2).

#### Détermination de la concentration en $\text{Ca}^{2+}$ :

Le calcul se fait de la même manière que celui du  $\text{Mn}^{2+}$ . La précision de ce dosage est d'environ 0,2 %.

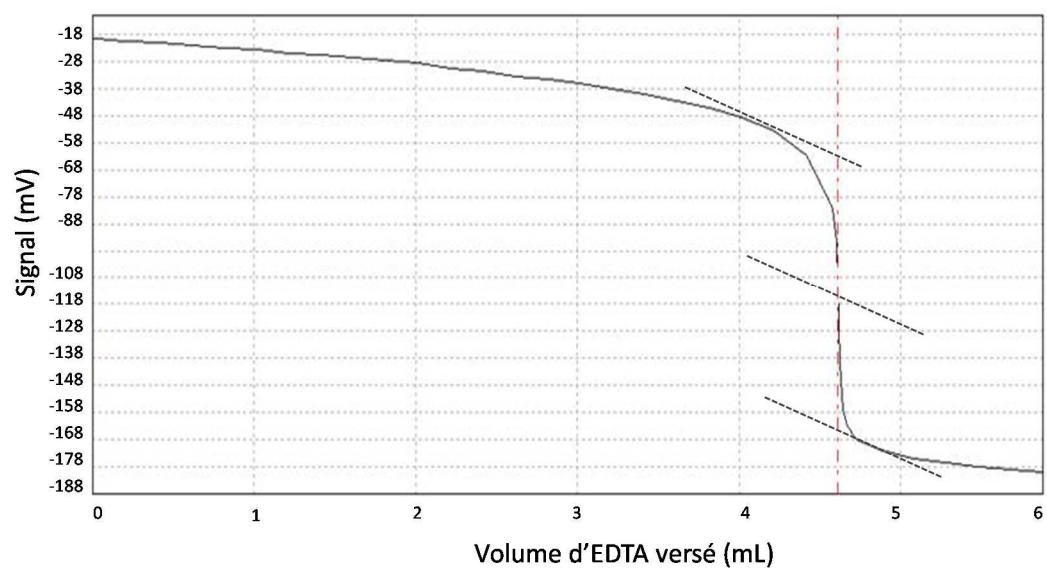


Figure B.2 : Détermination du volume à l'équivalence par potentiométrie avec l'électrode sélective au  $\text{Ca}^{2+}$ . Evolution du potentiel (mV) en fonction du volume EDTA versé à 0,1M.

## Annexe C

***Tableau des réactifs commerciaux utilisés***

formule	provenance
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich Lot#BCBK8735V CAS 20694-39-7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	Sigma Adrich Lot#MKBP5335V CAS 13477-34-4
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich Lot#BLBJ0136V CAS 13446-18-9
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich Lot#564649-139 CAS 10196-18-6
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich Lot 10042-76-9 CAS 10042-76-9
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich Lot 15108186 CAS 7784-27-2
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich Lot#244223 CAS 7782-61-8
Glycine	Sigma Aldrich 99% Lot#BCBF6055V CAS 56-40-6
Acide citrique	Lot#108K0179 CAS 5949-29-1



**Tableau récapitulatif des masses pesées et volumes prélevées pour la préparation de 2 grammes de produit. (Pour chaque synthèse les solutions de calcium et manganèse sont dosées au préalable (cf. Annexe B)).**

Réactifs prélevés		Matériau synthétisé								
		Ca <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub> et ses dérivés (voie citrate-nitrate)					CaMn <sub>3</sub> O <sub>6</sub> et ses dérivés (voie GNP)			
		Compositions visées					Compositions visées			
Formule	Quantité (unité)	Ca <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ca <sub>1,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> Mn <sub>3</sub> O	Ca <sub>1,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ca <sub>1,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ca <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>8</sub>	CaMn <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>0,66</sub> Mn <sub>1,6</sub> Al <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub>	Ca <sub>0,7</sub> Mn <sub>1,53</sub> Fe <sub>0,47</sub> O <sub>4</sub>	(Ca <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> ) <sub>0,66</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Solution Ca <sup>2+</sup> 0,9835 M	V <sub>Ca2+</sub> (mL)	10,905	9,898	9,683	10,229	11,788	6,758	7,157	6,744	1,825
Solution Mn <sup>2+</sup> 0,975 M	V <sub>Mn2+</sub> (mL)	16,500	16,640	16,640	16,292	11,829	20,452	17,328	15,647	18,415
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	m <sub>Mg</sub> (g)	-	0,277	-	-	-	-	-	-	-
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	m <sub>Zn</sub> (g)	-	-	0,277	-	-	-	-	-	-
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	m <sub>Sr</sub> (g)	-	-	-	0,112	-	-	-	-	0,886
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	m <sub>Al</sub> (g)	-	-	-	-	2,174	-	1,584	-	-
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	m <sub>Fe</sub> (g)	-	-	-	-	-	-	-	1,876	-
Glycine	m <sub>Gl</sub> (g)	-	-	-	-	-	3,99	4,23	3,98	-
Acide citrique	m <sub>Ac</sub> (g)	6,20	6,25	6,11	6,85	6,12	-	-	-	-
eau	V <sub>eau</sub> (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2	2	2	2

## **Titre : Propriétés redox de manganites à valence modulée de structure bi ou tridimensionnelle**

### **Résumé**

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation d'oxydes de manganèse de formule générale  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  avec  $y/x > 1$ . Par une approche de chimie du solide, les propriétés redox de ces matériaux seront corrélées à leur composition chimique et leur structure cristalline ce qui constitue une étude en amont de l'application pour ces systèmes pouvant jouer le rôle de tampon à oxygène dans des processus catalytiques. Les composés ont été synthétisés par autocombustion en voie aqueuse et caractérisés d'un point de vue structural. Les propriétés redox ont été évaluées par ATG et les propriétés de réductibilité par  $\text{H}_2$ -TPR pour certains composés. Quelles que soient la structure, la dimensionnalité ou la valence du manganèse dans les composés oxydés ( $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ), le manganèse se réduit totalement en  $\text{Mn}^{2+}$  sous atmosphère réductrice ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ). Les composés réduits cristallisent dans une solution solide de type NaCl de formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . Les mécanismes de réduction du manganèse au sein de ces structures ont été appréhendés sur la base des analyses thermogravimétriques. Afin de faire varier les températures de réduction, l'iono-covalence de la liaison Mn-O a été modifiée *via* des substitutions cationiques (i) sur les sites du calcium principalement au sein de réseaux 2D ou (ii) sur les sites du manganèse essentiellement dans les réseaux 3D avec la présence d' $\text{Al}^{3+}$  ou de  $\text{Fe}^{3+}$  de rayons ioniques comparables respectivement à  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Les solutions solides ont été caractérisées d'un point de vue structural mais aussi pour leurs propriétés redox. Il convient de souligner que les phases substituées au Fer présentent des propriétés redox tout à fait remarquables dans la mesure où les ions  $\text{Fe}^{3+}$  tout comme  $\text{Mn}^{4+/3+}$  se réduisent d'abord en  $\text{Fe}^{2+}$  puis en  $\text{Fe}^0$  qui est dès lors expulsé hors de la matrice oxyde. Lors de la réoxydation, le fer réintègre le réseau 3D et les matériaux sont cyclables dans des conditions réductrices puis oxydantes à l'air à des températures inférieures à 1000°C.

**Mots clés :** Manganites, calcium, oxydes mixtes, structures cristallines, diffraction des rayons X, propriétés redox, ATG, TPR.

## **Title: Redox properties of manganites with various valencies and bi- or tridimensional networks**

### **Abstract**

This work deals with the synthesis and characterization of manganese oxides with  $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  formula and  $y/x > 1$ . According to a solid state chemistry scope, the redox properties of these materials will be correlated to their chemical composition and crystallographic structure which constitutes a forehand exploratory study of compounds that are intended to be used for the automotive catalysis exhaust based on the three-way catalysis principle. The materials were synthesized by aqueous self-combustion route and structurally characterized. Redox properties and reducibility properties were evaluated by TGA and  $\text{H}_2$ -TPR, respectively. Whatever the structure, the dimensionality of the network or the manganese valence in the starting oxidized material, all of the manganese ions are completely reduced ( $\text{Mn}^{2+}$ ) in a  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosphere. The reduced compounds crystallize in a rock-salt type solid solution with the formula  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . The mechanisms of manganese reduction within these structures were explored on the basis of TGA analysis. In order to tune the reduction temperatures, the ionic-covalence of the Mn-O bond has been modified by either cationic substitution of calcium in the 2D networks or either substitution of manganese in the 3D networks. In this last case, Substituting ions were  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  which ionic radii comparable to  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$ , respectively. Solid solutions have been characterized from a structural point of view but also for their redox properties. One should notice that iron substituted compounds exhibit remarkable redox properties because  $\text{Fe}^{3+}$  ions first reduce in  $\text{Fe}^{2+}$  iron before a final reduction in  $\text{Fe}^0$  that is consequently expelled from the matrix. At reoxidation, iron returns into the 3D network and cycling can be observed when reducing and oxidizing at temperatures lower than 1000°C.

**Keywords :** Manganites, calcium, mixed oxides, structures, X-Ray diffraction, redox properties, TGA, TPR

## **ICMCB**

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
87, avenue du docteur Schweitzer 33608 Pessac